



Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires

Philippe Vennegues

► To cite this version:

Philippe Vennegues. Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires. Matière Condensée [cond-mat]. Université Nice Sophia Antipolis, 2009. tel-00520457

HAL Id: tel-00520457

<https://theses.hal.science/tel-00520457>

Submitted on 23 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS

Ecole doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées

Habilitation à Diriger des Recherches

Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications

UPR 10 du centre National de la Recherche Scientifique

Sophia-Antipolis- Valbonne

Présentée et soutenue publiquement par

Philippe Vennéguès

à Sophia Antipolis, le 27 novembre 2009

Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires

JURY

Philippe Lorenzini	Professeur UNSA	président
Christine Leroux	Professeur USTV	rapporteur
Jany Thibault-Penisson	Directeur de recherche CNRS	rapporteur
Bruno Daudin	Ingénieur CEA	rapporteur
Jean Pierre Faurie	Directeur stratégie et développement Lumilog- Saint Gobain Crystals	examineur
Nicolas Grandjean	Professeur EPFL	examineur

Remerciements

Ce mémoire décrit mes activités de recherche des 15 dernières années qui se sont effectuées au sein du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications. Mes remerciements vont en premier lieu à tous les personnels de ce laboratoire, ceux présents aujourd'hui mais également ceux qui sont partis exercer leurs talents ailleurs ou ont cessé leur activité professionnelle. J'occupe un poste d'ingénieur de recherche et ma fonction est tout d'abord une fonction technique. Cependant, j'ai pu développer une activité de recherche grâce à l'autonomie que m'ont laissée les différents directeurs d'unité qui se sont succédé à la tête du laboratoire : J.P. Faurie qui m'a recruté, G. Neu et J.Y Duboz, l'actuel directeur. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée. L'équipe de microscopie électronique s'est, au cours de ces 15 années, régulièrement développée. La première personne qui m'a rejoint dans cette équipe est Olivier Tottereau. Son soutien au quotidien durant toutes ces années et son implication dans la gestion technique des équipements de l'équipe ont été d'une importance primordiale dans la réussite de ce travail. Merci Olivier.

Je tiens également à remercier les membres du jury, C. Leroux, J. Thibault-Penisson, B. Daudin (rapporteurs), J.P. Faurie, P. Lorenzini et N. Grandjean qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

J'espère que ce document, et notamment les résultats scientifiques présentés dans la 2^o partie, sera utile à ses lecteurs.

Sommaire

1° partie : Présentation des activités

I Curriculum vitae	p.1
II Activités de recherche	p.2
II-1 la microscopie électronique en transmission au CRHEA	p.3
II-2 Analyse des défauts cristallins ; développement de procédés de croissance originaux	p.4
II-3 Influence du dopage p sur la microstructure du GaN	p.6
II-4 Analyse des modes de relaxation de l'AlGaN épitaxié sur GaN	p.7
III Animation et responsabilité scientifiques	p.8
IV Activités d'encadrement	p.10
V liste de publications	p.11

2° partie : Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires

I Introduction	p.23
I-1 Propriétés structurales- polarité	p.24
I-2 conséquences de l'existence d'une polarisation	p.27
I-3 croissance non- et semi-polaire	p.30
II Hétéroépitaxie de films non-polaires	p.33
II-1 relations d'épitaxie	p.33
II-1-1 hétéroépitaxie d'AlN et GaN sur SiC 6H	p.33
II-1-2 relations d'épitaxie des III-N et des alliages à base de ZnO sur le saphir plan R et plan M	p.36
II-2 caractérisation de la microstructure des couches non-polaires	p.42
II-2-1 microstructure d'AlN et GaN sur SiC 6H	p.42
II-2-2 microstructure des couches GaN et ZnO déposées	

sur saphir plan R	p.45
II-2-4 discussion sur l'origine des BSF	p.50
III Hétéroépitaxie de films semi-polaires III-N	p.57
III-1 relations d'épitaxie	p.57
III-2 microstructure des couches de semi-polaires III-N déposées sur saphir M	p.66
IV méthodes d'amélioration de la qualité cristalline des films non- et semi-polaires	p.70
IV-1 Epitaxie de GaN non-polaire sur ZnO non-polaire	p.70
IV-2 « Epitaxial lateral Overgrowth (ELO) » des films de III-N	p.74
V Conclusions et perspectives	p.84
Références	p.86
 3° partie : Conclusion générale- perspectives	 p.91

1^o partie : Présentation des activités

I-Curriculum vitae

Philippe Vennéguès

Centre de Recherche sur l'Hétéro-épitaxie et ses Applications- Centre National de la Recherche Scientifique,

rue Bernard Gregory 06560 Valbonne

Téléphone : 04 93 95 78 26

e-mail : pv@crhea.cnrs.fr

Né le 6 juin 1961 à Draveil (91)

Marié, 2 enfants

FORMATION :

Ingénieur diplômé de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, option Génie Physique, **1984**.

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE :

1986-1994 : Ingénieur de Recherche CNRS à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg : caractérisation structurale (diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique en Transmission) de matériaux métalliques (massifs et en couches minces).

Depuis **1994** : Ingénieur de Recherche CNRS au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications :

1994-2003: responsable de la microscopie électronique en transmission

Depuis 2003: responsable de l'équipe microscopie électronique (microscopie électronique en transmission, microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique)

II- activités de recherche

Mes travaux de recherche s'effectuent au sein du Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (**CRHEA**) unité propre du CNRS. L'activité principale de ce laboratoire est la croissance et l'étude de semi-conducteurs à large bande interdite qui permettent la réalisation de dispositifs optoélectroniques (diodes électroluminescentes, lasers...) émettant dans une large gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge ainsi que de dispositifs électroniques (transistors à haute mobilité électronique...). Les semi-conducteurs élaborés au CRHEA sont principalement les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages), les oxydes d'éléments II basés sur le ZnO et le carbure de Silicium. Le CRHEA occupe une place importante dans le panorama français et international des matériaux semi-conducteurs. De fait, le CRHEA joue le rôle d'une plateforme nationale pour la synthèse de ces matériaux et alimente un grand nombre de laboratoires nationaux et internationaux au travers de collaborations formelles (ANR, contrats CEE...) ou informelles. Avec une douzaine de réacteurs de croissance opérationnels, le CRHEA est un acteur de poids dans ce domaine. L'objectif du laboratoire est d'être un laboratoire de référence dans la croissance. Ceci nécessite d'avoir sur place des outils performants et une expertise en science des matériaux (analyse optique, électrique et structurale). L'analyse structurale repose sur la diffraction des rayons X et la microscopie électronique. C'est là que se situe ma place en tant que responsable du service « microscopie électronique ».

Je suis arrivé au CRHEA en 1994 pour prendre en charge une activité qui était nouvelle à cette date au laboratoire, la **microscopie électronique en transmission (MET)**. La croissance des semi-conducteurs au CRHEA est, dans la plupart des cas, une croissance hétéroépitaxiale, c'est-à-dire sur un substrat de nature chimique différente de celle du matériau déposé. Cette différence de nature chimique associée à des possibles différences de structure cristalline et de distances interatomiques induit la présence de nombreux défauts cristallins dans les films minces déposés. La MET est particulièrement bien adaptée à l'étude des défauts cristallins que ce soit pour la détermination de leur nature ou de leurs mécanismes de formation. De plus, les dispositifs semi-conducteurs sont basés sur des couches actives d'épaisseur nanométrique. A nouveau, la MET est particulièrement adaptée à l'étude de ces structures de très faibles dimensions.

II-1 la microscopie électronique en transmission au CRHEA

Le métier du CRHEA est la cristallogenèse de matériaux semi-conducteurs à large bande interdite. Dans ce cadre, la MET est un outil d'analyse des propriétés structurales et microstructurales. Mes activités peuvent ainsi être séparées en deux: une partie technique qui concerne l'outil MET et une partie recherche qui concerne l'étude des matériaux. Du point de vue technique, je me suis attaché depuis mon arrivée au laboratoire en 1994 à développer l'outil MET avec pour objectif de le rendre efficace (pertinence des analyses mais aussi délais de réponse....) pour l'analyse des matériaux élaborés au laboratoire. Plusieurs points doivent être considérés :

- La préparation des objets : les échantillons sont, au CRHEA, des films minces (épaisseur de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres) déposés sur des hétéro-substrats. La préparation se fait, la plupart du temps, classiquement par une suite de polissage mécanique puis d'abrasion ionique. Nos efforts se sont portés principalement sur la phase d'abrasion ionique pour minimiser les défauts extrinsèques induits par cette méthode, notamment dans le cas du ZnO. Une succession d'étapes d'abrasion ionique en utilisant des tensions d'accélération décroissante (jusqu'à 100V pour le ZnO) permet de limiter la création de défauts.
- Les observations MET proprement dites. Pour avoir des informations les plus complètes possibles sur les matériaux, un ensemble de techniques MET est souvent nécessaire. On utilise donc la diffraction électronique en aire sélectionnée, la diffraction électronique en faisceau convergent (CBED), l'imagerie en contraste de diffraction (champs clairs, champs sombres), la microscopie électronique haute résolution (METHR) et l'analyse chimique par EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopie). Ces techniques sont implémentées sur le microscope JEOL 2010 FEG du CRHEA. Pour aller plus loin dans la compréhension de nos matériaux, on utilise, grâce aux réseaux auxquels nous participons (METPACA au niveau régional et METSA au niveau national) et aux collaborations externes, des techniques telle la METHR corrigée, la MET à balayage HAADF (high angle annular dark field) et la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).
- L'analyse des données : pour interpréter correctement les images obtenues, principalement en METHR, il est souvent nécessaire de les comparer à des images simulées. Nous utilisons le logiciel JEMS pour simuler ces images. Nous nous sommes également attachés ces dernières années à développer les mesures des

déformations locales à partir des images METHR. Nous utilisons principalement la méthode des phases géométriques (GPA) pour ces analyses. En combinant des simulations d'image et des analyses GPA, nous avons déterminé des conditions d'imagerie permettant d'obtenir des résultats fiables. Cette technique a été appliquée aux puits quantiques GaInN dans une matrice GaN et aux boîtes quantiques GaN déposées sur une couche d'AlGaIn. Ceci fait partie du travail de thèse de M. Korytov que j'encadre.

Une bonne illustration de l'utilisation d'un ensemble de techniques MET (imagerie champ clair, EDS, CBED, METHR + simulations) est donnée dans la publication 51 (chapitre V) pour la détermination de la structure des parois d'inversion de domaines induites par le dopage Magnésium dans le GaN.

Du point de vue recherche, mon activité au CRHEA a accompagné le développement extrêmement rapide des semi-conducteurs à base de nitrures d'éléments III (III-N). Les premières démonstrations en laboratoire de dispositifs à base de III-N ne datent que du début des années 90 mais aujourd'hui les III-N occupent la deuxième place du marché des semi-conducteurs derrière le silicium. J'ai choisi d'illustrer l'apport des études MET que j'ai menées au développement des semi-conducteurs III-N en 3 points. Un 4^o point, qui concerne les études que j'ai menées dans les dernières années sur les structures et microstructures des semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires, sera l'objet de la seconde partie de ce mémoire. On peut également citer d'autres sujets abordés comme les II-VI à base de ZnSe épitaxiés sur GaAs, les III-N sur substrats Si, le ZnO sur saphir C....

Les références données dans les parties suivantes correspondent à la liste des publications dans les revues à comité de lecture (chapitre V).

II-2 Analyse des défauts cristallins ; développement de procédés de croissance originaux

Références 15-17, 20-22, 27,28, 30 ,33 et 48

Le principal problème rencontré au cours du rapide développement des III-N est lié à la qualité structurale des films. En effet, l'absence de substrats III-N de taille et de prix raisonnables a nécessité d'avoir recours à l'hétéroépitaxie. Les substrats les plus utilisés pour la croissance sont le saphir selon l'orientation C, le carbure de silicium également selon l'orientation C, et le silicium selon l'orientation (111). Au CRHEA, les efforts ont tout d'abord été mis sur la croissance sur saphir plan C, à la fois en Epitaxie en Phase Vapeur d'Organométalliques (EPVOM) et en Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM). Les différences de nature chimique, de structure et de paramètres de maille entre le GaN et le saphir conduisent à des films avec de très fortes densités de défauts cristallins ($> 10^{10} \text{cm}^{-2}$). Ces défauts sont des centres de recombinaisons non-radiatives des porteurs et leur présence diminue l'efficacité des dispositifs.

Les études que j'ai menées par MET ont permis d'étudier les défauts présents dans les couches de GaN : ce sont principalement des dislocations traversantes. Ces dislocations ont été caractérisées (lignes, vecteur de Burger). Nous avons mis en évidence la présence d'autres défauts comme des dislocations à cœur ouvert (nanopipes), des fautes d'empilement basales et prismatiques, des inversions de domaines.... Les différentes étapes de la croissance (nitruration du substrat, couche de nucléation, croissance haute température) ont été analysées. La comparaison de la nature et des densités des défauts présents en fonction des conditions de croissance a permis de comprendre leurs mécanismes de formation et de proposer des procédés de croissance EPVOM qui permettent de diminuer leurs densités. Ces procédés sont basés principalement sur l'insertion de phases de croissance tridimensionnelles qui conduisent à la courbure des dislocations, les réactions entre dislocations permettant alors de réduire leur nombre. Deux procédés de croissance originaux ont été proposés par le CRHEA pour initier une telle croissance tridimensionnelle.

La première méthode, appelée « traitement SiN » est basée sur un traitement de surface par du silane, la surface étant soit celle du saphir nitruré, soit celle de la couche de GaN à une étape intermédiaire de la croissance. L'augmentation des longueurs de diffusion des atomes sur ces surfaces conduit à la formation d'îlots et à une croissance tridimensionnelle. En modifiant les conditions de croissance, on peut, par la suite, recouvrir une surface parfaitement bidimensionnelle nécessaire pour le dépôt des couches actives des dispositifs. Grâce à ce procédé, la densité de dislocations dans les couches de GaN a été réduite de 2 à 3 ordres de grandeur (quelques 10^7cm^{-2}). Les propriétés optiques de ces couches ont été fortement

améliorées. Ce procédé est utilisé industriellement par la société Lumilog- Saint Gobain Crystals, spin-off du CRHEA, et également par de nombreuses autres entreprises.

La seconde méthode appelée ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) permet d'avoir un contrôle accru de la croissance tridimensionnelle. Une couche de diélectrique (SiO_2 ou SiN) est déposée sur une couche de GaN. Par des méthodes de lithographie, on ouvre des fenêtres sous forme de rubans alignés le long de l'axe $[1-100]$ du GaN puis on reprend la croissance. Deux mécanismes permettent de réduire la densité des défauts :

- Les dislocations sous le masque diélectrique sont bloquées par ce masque.
- Les dislocations dans la fenêtre se courbent au cours de la reprise de croissance. L'originalité du procédé développé au CRHEA est de réaliser la reprise de croissance en 2 étapes, une première étape avec formation de facettes inclinées induisant la courbure des dislocations puis une seconde étape permettant de lisser les couches. Ce procédé est appelé 2S-ELO (ELO 2 étapes) au CRHEA et certains laboratoires étrangers l'appellent FACIELO (Facet Induced ELO).

Les couches obtenues contiennent des densités de dislocations dans la gamme 10^6cm^{-2} . Ce sont de telles couches qui ont permis de réaliser les premiers lasers bleus ayant des durées de vie permettant leur commercialisation.

Ces 2 méthodes seront présentées avec plus de détails dans le chapitre IV de la 2^o partie.

II-3 Influence du dopage p sur la microstructure du GaN

références 35, 37, 47, 51, 52

La fabrication d'un dispositif optoélectronique implique de pouvoir doper n et p. Le dopage de type n du GaN ne pose pas de problème majeur, le dopant le plus couramment utilisé étant le silicium. Par contre, le dopage p est beaucoup plus difficile. Le magnésium est le seul dopant p efficace des III-N. Mais le dopage magnésium reste problématique avec des maxima de densité de porteurs de quelques 10^{18}cm^{-3} . La MET m'a permis de mettre en évidence la présence de défauts cristallins liés aux forts dopages Mg. Différentes interprétations sur la nature de ces défauts ont été publiées. Mon analyse, qui établit que ces défauts sont des domaines d'inversion de forme pyramidale (PID), est aujourd'hui reconnue. J'ai donc

déterminé la nature de ces défauts et proposé, grâce à la MET haute résolution, un modèle de structure atomique. Les parois d'inversion de domaine sont de structure Mg_3N_2 donc riche en magnésium. Le magnésium accumulé dans les parois d'inversion de domaine n'étant plus disponible pour fournir des charges, le nombre de porteurs libres sature ce qui explique l'efficacité limitée du dopage p avec le magnésium.

L'influence du dopage Mg sur la polarité a été utilisée au CRHEA en EJM pour contrôler cette polarité et réaliser des structures à polarité périodique.

II-4 Analyse des modes de relaxation de l'AlGaN épitaxié sur GaN

références 49, 53 et 58

Les dispositifs optoélectroniques III-N sont, la plupart du temps, des hétérostructures incluant des couches d'alliages ternaires InGaN ou AlGaN dans une matrice GaN. Les paramètres de maille des alliages étant différents de ceux du GaN, la compréhension des mécanismes de relaxation des contraintes dans les hétérostructures est fondamentale. Nous nous sommes attachés à étudier le système AlGaN/GaN. Les couches d'AlGaN sont utilisées notamment dans des lasers (couches de confinement) ou comme miroir de Bragg dans les diodes à cavité résonnante. La différence de paramètre de maille atteint 2,4% entre AlN et GaN, les paramètres de l'AlN étant plus petits que ceux de GaN. Les couches d'AlGaN déposées sur GaN sont donc en tension. Classiquement, la relaxation plastique des couches épitaxiées intervient, au-dessus d'une épaisseur critique, par l'introduction de dislocations de rattrapage de paramètres. C'est ce qui est observé dans les hétérostructures de semi-conducteurs de structure cubique. Dans les semi-conducteurs hexagonaux comme les III-N et particulièrement quand leur axe de croissance est l'axe c, la situation est différente. Les seuls systèmes de glissement susceptibles de permettre une relaxation plastique ductile (par introduction de dislocations) sont les systèmes pyramidaux $\{11\bar{2}2\}$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ ou $\{10\bar{1}1\}$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle$. Ils impliquent des dislocations avec un vecteur de Burger $1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ de grande longueur et donc de forte énergie d'activation. La relaxation plastique ductile rentre donc en concurrence avec d'autres formes de relaxation. Nous avons mis en évidence que pour les fortes concentrations en aluminium (>80%), on observe tout d'abord une relaxation élastique de la contrainte par formation d'îlots plats séparés par des tranchées de forme en V, la

relaxation se faisant par les facettes de ces îlots. Dans une deuxième étape, la relaxation se fait par introduction de dislocations à la coalescence de ces îlots. Pour des concentrations plus faibles en aluminium (<80%) ce mécanisme n'est pas efficace et la relaxation se fait par fissuration (relaxation fragile) et par glissement de dislocations $1/3\langle 11-23 \rangle$ depuis la surface des couches. Après fissuration, d'autres dislocations (vecteur de Burger $1/3\langle 11-20 \rangle$) sont introduites à l'apex des fissures. Nos études ont permis de :

- Comprendre les morphologies des couches riches en aluminium.
- Proposer un procédé de croissance, pour des concentrations en aluminium inférieures à 30%, qui comprend une étape de fissuration, la relaxation des couches par introduction de dislocations à partir des fissures, suivie d'une croissance latérale qui permet d'enterrer les fissures dans la couche. Les dislocations de rattrapage de paramètres sont ancrées sur ces fissures et le nombre de dislocations traversantes dans la couche AlGaIn est équivalent à celui de la couche de GaIn sur laquelle elle est déposée.

Ces travaux font partie du travail de thèse de J.M. Bethoux (septembre 2004) que j'ai encadré en ce qui concerne la partie étude structurale.

III- Animation et responsabilité scientifiques

Les résultats obtenus ont fait l'objet de nombreuses publications (voir la liste dans le chapitre V) et conférences. J'ai également été invité récemment à présenter des séminaires sur les microstructures des matériaux wurzites hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires :

- Au workshop annuel du contrat européen PARSEM en mars 2008 à l'Université de Cambridge.
- A l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en juin 2008.

- A la réunion annuelle du consortium britannique des matériaux nitrures (UKNC) à Sheffield en juin 2008. Ce consortium réunit les acteurs britanniques de la filière III-N, laboratoires universitaires et industriels.

J'ai également été choisi comme chairman d'une session de la conférence « International Conference of Nitride Semiconductors (ICNS 7) », 17-21 septembre 2007, Las Vegas, Etats Unis.

Je me suis également impliqué dans la communauté de la microscopie électronique à différents niveaux :

Niveau régional: J'ai participé à la mise en place du réseau **METPACA** qui regroupe 5 laboratoires spécialistes du MET sur les matériaux solides, autour du thème de la microscopie quantitative. METPACA fait partie d'un réseau national (METSA) dont l'objectif premier est d'offrir des possibilités d'accès aux microscopes de dernière génération récemment installés en France.

Niveau national: J'ai représenté jusqu'en 2008, le réseau METPACA au sein du conseil de la Société Française des Microscopies (SFμ), organisme dont le but principal est d'animer la communauté nationale des microscopistes. La SFμ m'a choisi pour animer le symposium « matériaux fonctionnels : dispositifs optiques, électroniques et mécaniques » de son colloque bisannuel (**Sfmu2007**) organisé à Grenoble du 5 au 8 juin 2007. Je présidais également à cette occasion le jury du prix de thèse (prix Favard) catégorie Physique.

Niveau international : J'ai des responsabilités dans plusieurs programmes de collaboration internationale :

- Je gère une collaboration CNRS-CNRST avec l'Unité Pluridisciplinaire d'Analyse de Rabat pour l'échange de chercheurs.
- j'ai été le responsable scientifique pour le CRHEA du programme européen Marie Curie Research Training Network -CT-2004-005583 (Interfacial **Phenomena at Atomic Resolution and multiscale properties of novel III-V SEMiconductors (PARSEM)**) qui s'est terminé en février 2009. Ce programme ayant été une réussite, une demande pour un nouveau contrat est en cours de rédaction. Je devrais en être le responsable scientifique pour le CRHEA.

IV- Activités d'encadrement

Comme je l'ai démontré précédemment, la MET joue un rôle important dans la compréhension et le développement des méthodes de croissance au CRHEA. La plupart des thèses soutenues au CRHEA sont dédiées à la croissance et certaines comprennent donc une part plus ou moins importante d'études MET. J'ai donc participé à l'encadrement de certaines de ces thèses :

Bakary Diaby (100%) : Etude par Microscopie électronique en Transmission de l'architecture de structures pour l'optoélectronique à base de nitrures d'éléments III, début octobre 2009.

Maxim Korytov (100%) : Etude des nanostructures de semi-conducteurs à large bande interdite par microscopie électronique en transmission quantitative, thèse en cours.

Sylvain Joblot (15%) : Croissance d'hétéro-structures à base de GaN sur substrat silicium (100), soutenue le 29 novembre 2007.

Sébastien Pezzagna (25%) : Réalisation de structures à polarité périodique en vue d'applications à l'optique non linéaire, soutenue le 14 décembre 2005.

Jean-Marc Bethoux (80%) : Etude de la relaxation dans le système (AlGa)N et application aux diodes électroluminescentes à cavité résonnante, soutenue le 24 septembre 2004.

Florence Vigué (25%) : Optoélectronique visible et ultraviolette à base de semi-conducteurs II-VI à large bande interdite, soutenue le 3 juillet 2001.

Catherine Chauvet (15%) : Croissance d'hétéro-structures ZnBeSe à large bande interdite, soutenue le 5 janvier 2001.

Hacène Larhèche (25%) : Croissance de nitrures d'éléments III par Epitaxie en Phase Vapeur d'Organo-Métalliques sur substrats 6H-SiC et Si(111) : applications aux transistors à effet de champ, soutenue le 20 novembre 2000.

J'ai fait partie du jury de la thèse de **Jean Pierre Ayoub** intitulée « Etude de l'incorporation de dopants (Sb et Mn) dans des couches minces épitaxiées $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. », thèse de Docteur de l'Université, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, présentée le 15 novembre 2007.

V- liste de publications

Les citations des articles dont la liste suit conduisent à un **h-facteur** de **24**.

Revue à comité de lecture

77- *In-Plane Polarities of Nonpolar Wurtzite Epitaxial Films Deposited on m- and r-plane Sapphire Substrates*, Philippe Vennéguès, Tiankai Zhu, Zahia Bougrioua, Denis Martin, Jesus Zuniga-Perez, and Nicolas Grandjean, Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 090211 (2009).

76- *Transmission electron microscopy investigation of microtwins and double positioning domains in (111) 3C-SiC in relation with the carbonization conditions*, S. Roy, M. Portail, T. Chassagne, J. M. Chauveau, P. Vennéguès, and M. Zielinski, Applied Physics Letters **95**, 081903 (2009).

75- *Effects of capping on GaN quantum dots deposited on Al_{0.5}Ga_{0.5}N by molecular beam epitaxy*, M. Korytov, T. Huault, M. Benaissa, T. Neisius, J. Brault, P. Vennéguès, Applied Physics letters **94**, 143105 (2009).

74- *The role of growth temperature on the structural and electrical properties of AlGaIn/GaN high electron mobility transistor heterostructures grown on Si(111)*, N. Baron, Y. Cordier, S. Chenot, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Leroux F. Semond, J. Massies, J. Appl. Phys. **105**, 033701 (2009).

73- *Anisotropic chemical etching of semipolar {10-1-1}/{10-1+1} ZnO crystallographic planes: polarity versus dangling bonds*, E. Palacios-Lidon, B. Pérez-Garcia, P Vennéguès, J. Colchero, V. Munoz-sanjosé, J. Zuniga-Pérez, Nanotechnology **20** (2009) 065701.

72- *Interface structure and anisotropic strain relaxation of nonpolar wurtzite (11-20) and (10-10) orientations: ZnO epilayers grown on sapphire*, J. M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, C. Morhain, J. Appl. Phys., **104**, 073535 (2008).

71- *Interfacial properties of thermally oxidized Ta₂Si on Si*, Perez-Tomas A., Jennings, M. R., Mawby, P. A, Millan J., Godignon P., Montserrat J., Rossinyol E, Vennegues P., Stoemenos J., Surface and Interface Analysis, **40**, 8, 1164-1167 (2008).

70- *Indium incorporation dynamics into AlInN ternary alloys for laser structures lattice matched to GaN*, H.P.D Schenk, M. Nemoz, M. Korytov, P. Vennéguès, A.D. Dräger, A. Hangleiter, Appl. Phys. Lett. **93**, 1081116 (2008).

- 69- *Interfacial structure and defect analysis of nonpolar ZnO films grown on R-plane sapphire by molecular beam epitaxy*, P. Vennéguès, JM. Chauveau, M. Korytov, C. Deparis, J. Zúñiga-Pérez and C. Morhain, J. Appl. Phys., **103**, 083525 (2008)
- 68- *symmetry of wurtzite nanostructures with the c-axis in the layer plane*, P. Tronc and P. Vennéguès, Phys. Rev. B, **77**, 075336 (2008)
- 67- *Band-edge photoluminescence and reflectivity of nonpolar (11-20) and semipolar (11-22) GaN formed by epitaxial lateral overgrowth on sapphire*, T. Gühne, Z. Bougrioua, S. laügt, M. Nemoz, P. Vennéguès, B. Vinter and M. Leroux, Phys. Rev. B, **77**, 075308 (2008).
- 66- *Nonpolar ZnO/ZnMgO quantum wells grown by molecular beam epitaxy*, J.M. Chauveau, M. Laügt, P. Vennéguès, M. Teissère, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain, B. Vinter, Semicon. Sci. Techno. **23** (2008) 035005.
- 65- *Anisotropic morphology of nonpolar (11-20) GaN quantum dots and quantum wells*, S. Founta, C. Bougerol, P. Vennéguès, H. Mariette and B. Daudin, J. Appl. Phys., **102**, 074304 (2007).
- 64- *Microstructural characterization of semipolar GaN templates and epitaxial-lateral-overgrown films deposited on M-plane sapphire by metalorganic-vapor-phase-epitaxy*, P. Vennéguès, Z. Bougrioua and T. Guehne, Jpn. J. Appl. Phys, **46**, n° 7A, 4089 (2007).
- 63- *Cathodoluminescence spectroscopy of epitaxial-lateral-overgrown non-polar (1120) and semi-polar (1122) GaN templates in relation with microstructural characterization*, T. Gühne¹, M. Albrecht, Z. Bougrioua, P. Vennéguès, and M. Leroux, J. Appl. Phys., **101**, 113101 (2007).
- 62- *Growth on non-polar ZnO/(ZnMg)O quantum wells structures on R-plane sapphire by plasma assisted molecular beam epitaxy*, JM Chauveau, D. Buell, B. Vinter, M. Laügt, P. Vennéguès, M. Teyssère-Donnelli, S. Bérard-Bergery, C. Deparis, C. Morhain, J. Crys. Growth, **301**, 366 (2007).
- 61- *Investigation of AlN films grown by molecular beam epitaxy on vicinal Si(111) as templates for GaN quantum dots*, M. Benaissa, P. Vennéguès, O. Tottereau, L. Nguyen, F. Semond, Appl. Phys. Lett. **89**, 111915 (2006).
- 60- *Epitaxial orientation of III-Nitrides grown on R-plane sapphire by metalorganic-vapor-phase-epitaxy*, P. Vennéguès and Z. Bougrioua, Appl. Phys. Lett. **89**, 111915 (2006).

- 59- *Submicron periodic poling and chemical patterning of GaN*, S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, A. Wieck, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 062106 (2005).
- 58- *Ductile relaxation in cracked MOCVD-grown AlGaIn films on GaN*, J.-M. Bethoux and P. Vennéguès, *J. Appl. Phys.*, **97**, 123504 (2005).
- 57- *Hexagonal c-axis GaN layers grown by metal-organic vapor phase epitaxy on Si(100)*, S. Joblot, E. Feltin, E. Beraudo, P. Vennéguès, M. Leroux, F. Omnès, S. Laügt, Y. Cordier, *J. Cryst. Growth*, **280** 44 (2005).
- 56- *AlGaIn/GaN/AlGaIn DH-HEMTs grown by MBE on Si(111)*, Y. Cordier, F. Semond, M. Hugues, F. Natali, P. Lorenzini, H. Haas, S. Chenot, M. Laugt, O. Tottereau, P. Vennéguès, J. Massies, *J. Cryst. Growth.*, **278** 393 (2005).
- 55- *Characterization of high-k Ta/sub 2/Si oxidized films on 4H-SiC and Si substrates as gate insulator*, A. Pérez-Tomas, P. Godignon, J. Montserrat, J. Millan, N. Mestres, P. Vennéguès and J. Stoemenos, *J. Electrochem. Soc.*, April 2005; 152(4): G259-65.
- 54- *Ta₂Si Thermal Oxidation : A Simple Route to a High-k Gate Dielectric on 4H-SiC*, A. Pérez-Tomas, P. Godignon, J. Montserrat, J. Millan, N. Mestres, P. Vennéguès and J. Stoemenos, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, F93 (2004)
- 53- *Relaxation Mechanisms in MOVPE Grown Al Rich (Al,Ga)N/GaN Hetero-structures*, P. Vennéguès, Z. Bougrioua, J.-M. Bethoux, M. Azize, O. Tottereau, *J. Appl. Phys.*, **97**, 4912 (2005).
- 52- *Polarity inversion of GaN(0001) by a high Mg doping*, S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, *J. Cryst. Growth.*, **269**, 249 (2004).
- 51- *Atomic structure of pyramidal defects in Mg-doped GaN*, P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmaso, M. Benaissa, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies and P. Gibart, *Phys. Rev. B*, **68**, 235214 (2003).
- 50- *realization of waveguiding epitaxial GaN layers on Si by low-pressure meta-organic vapor phase epitaxy*, HPD Schenk, E. Feltin, E. Doghèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5139 (2003).
- 49- *Growth of high quality crack-free AlGaIn films on GaN templates using plastic relaxation through buried cracks*, J.-M. Bethoux, P. Vennéguès, F. Natali, E. Feltin, O. Tottereau, G. Nataf, P. De Mierry, and F. Semond, *J. Appl. Phys.*, **94**, 6499 (2003).

- 48- *Three dimensionally nucleated growth of gallium nitride by low-pressure metalorganic vapour phase epitaxy*, H.P.D. Schenk, P. Vennéguès, O. Tottereau, T. Riemann, J. Christen, J. Cryst. Growth, **258** (2003) 232-250.
- 47- *control of the polarity of GaN films using an Mg adsoption layer*, N. Grandjean, A. Dussaigne, S. Pezzagna, P. Vennéguès, J. Cryst. Growth **251** (2003) 460.
- 46- *correlation between threading dislocations density and the refractive index of AlN grown by molecular beam epitaxy on Si(111)*, F. Natali, F. Semond, J. Massies, D. Byrne, S. Laügt, O. Tottereau and P. Vennéguès, Appl. Phys. Lett., **82**, 1386 (2003).
- 45- *structural properties of maskless epitaxial lateral overgrown MOCVD GaN layers on Si (111) substrates*, S. Haffouz, A. Grzegorzczak, P.M. Hageman, P. Vennéguès, E.W.J.M. van der Drift, P.K. Larsen, J. Cryst. Growth **248** (2003) 568.
- 44- *In-situ growth monitoring of distributed GaN-AlGa_{1-x}N Bragg reflectors by metalorganic vapor phase epitaxy*, H.P.D. Schenk, E. Feltin, P. de Mierry, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, P. Gibart, S. Fernandez and F. Calle, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 174.
- 43- *High-Quality Al_xGa_{1-x}N (0.15 ≤ x ≤ 0.45)/GaN Distributed Bragg Reflectors grown by MBE for Resonant Cavity LEDs.*, S. Fernández, F. B. Naranjo, F. Calle, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, P. Vennegues, Trampert, K. H. Ploog, Semicond. Sci. Tech **16** (2001) 913.
- 42- *Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy*, E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux and P. Gibart, Appl. Phys. Lett. **79**, 3220 (2001).
- 41- *Growth modes and microstructures of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on (0001) sapphir*, F. Vigué, P. Vennéguès, C. Deparis S. Vézian, M. Laügt and J.-P. Faurie, J. Appl. Phys., **90** (2001) 5115.
- 40- *High-Quality Distributed Bragg Reflectors based on Al_xGa_{1-x}N/GaN Multilayers grown by Molecular Beam Epitaxy.*, S. Fernández¹, F. B. Naranjo, F. Calle, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, P. Vennegues, Trampert, K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **79** (2001), 2136.
- 39- *Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates*, F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Laügt and J.-P. Faurie, Appl. Phys. Lett., **79** (2001), 194.
- 38- *Phase separation in Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Al_xGa_(1-x)N films deposited on 6H-SiC*, P. Vennéguès and H. Lahrèche, Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 4310.

- 37- *EELS characterization of pyramidal defects in MOVPE Mg-doped GaN thin films*, M. Benaissa, P. Vennéguès, B. Beaumont and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2115.
- 36- *Molecular beam epitaxy of $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$: influence of the substrate nature and epilayer properties*, C. Chauvet, E. Tournié, P. Vennéguès, J.P. Faurie, *Journal. Electron. Mater.* **Vol. 29 n°6** (2000) 883.
- 35- *Pyramidal defects in Metal organic Vapor Phase Epitaxy Mg_doped GaN*, P. Vennéguès, M. Benaissa, B. Beaumont, E. Feltin, P. De Mierry, S. Dalmaso, M. Leroux and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 880.
- 34- *Optimisation of AlN and GaN growth by metalorganic vapour-phase epitaxy (MOVPE) on Si(111)*, H. Lahrèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont and P. Gibart, *J. Cryst. Growth*, **217** (2000) 13.
- 33- *Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one or two-step Epitaxial Lateral Overgrowth methods*, P. Vennéguès, V. Bousquet, B. Beaumont, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 4175.
- 32- *In situ imaging of threading dislocation terminations at the surface of GaN(0001) epitaxially grown on Si(111)*, S. Vezian, J. Massies, F. Semond, N. Grandjean and P. Vennéguès, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 7618.
- 31- *Molecular Beam Epitaxy of high quality InGaN alloys using ammonia : optical and structural properties* : N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, M. Laügt, P. Vennéguès, S. Dalmaso, P. Ruterana, L. Hirsch, S. Barrière, *MRS Internet J Nitride. Semicond. Res.* **4S1.G3.59** (1999).
- 30- *Transmission Electron Microscopy study of the nitridation of the (0001) sapphire surface*, P. Vennéguès and B. Beaumont, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 4115.
- 29- *Comparative study of GaN layers grown on insulating AlN and conductive AlGaIn buffer layers*, H. Lahrèche, P. Vennéguès, M. Vaille, B. Beaumont, M. Laügt, P. Lorenzini and P. Gibart, *Semicond. Sci. Technol.* **14** (1999) L33-L36.
- 28- *The effect of the Si/N treatment of nitridated sapphire surface on the growth mode of GaN in low pressure metalorganic vapor phase epitaxy*, S. Haffouz, H. Lahrèche, P. Vennéguès, P. De Mierry, B. Beaumont, F. Omnès and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1278 (1998).

27- *Growth of high quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth*, H. Lahèche, P Vennéguès, B Beaumont, P Gibart, J. Cryst. Growth., **205** (1999) 245.

26- *GaN/GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes grown by molecular beam epitaxy*, N. Grandjean, J. Massies, S. Dalmaso, P. Vennéguès, L. Siozade, L. Hirsch, Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 3616.

25- *Investigations by HRXRD and TEM of (BeTe/ZnSe) superlattices grown by molecular beam epitaxy onto GaAs buffer epilayer"*: V. Bousquet, M. Laugt, P. Vennéguès, E. Tournié, and J.-P. Faurie, J Cryst. Growth., **201/202** (1999) 498.

24- *Molecular beam epitaxy of ZnBeSe layers on vicinal Si(001) substrates*: C. Chauvet, C. Guénaud, P. Vennéguès, E. Tournié and J.P. Faurie, J. Cryst. Growth., **201/202** (1999) 514.

23- *Hetero-epitaxial growth of BeSe on vicinal (001) surfaces*: C. Chauvet, P. Vennéguès, P. Brunet, E. Tournié and J.P. Faurie, Appl. Phys. Lett., **73**, 957 (1998).

22- *Mg-enhanced lateral overgrowth of GaN on patterned GaN/sapphire substrate by selective Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*: B. Beaumont, M. Vaille, N. Nataf, A. Bouillé, J.C. Guillaume, P. Vennéguès, S. Haffouz and P. Gibart, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 20(1998).

21- *Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE*: P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille and P. Gibart, J. Cryst. Growth, **187**, 167 (1998).

20- *molecular beam epitaxy of gallium nitride on (0001) sapphire substrate using ammonia*: N. Grandjean, J. Massies, P. Vennéguès, M. Leroux, F. Demangeot, M. Renucci and J. Frandon, J. Appl. Phys., **83** (1998), 1379.

19- *Microstructural study of pseudomorphic ZnSe films grown on bare GaAs substrates*: P. Vennéguès, B. Muller, V. Bousquet, C. Ongaretto, E. Tournié and J.P. Faurie, J. Cryst. Growth, **182** (1997), 45.

18- *structural and optical properties of lattice matched ZnBeSe layers grown by molecular-beam epitaxy onto GaAs substrates*: V. Bousquet, E. Tournié, M. Laügt, P. Vennéguès and J.P. Faurie, Appl. Phys. Lett., **70**, 3564 (1997).

17-Study of open-core dislocations in GaN films on (0001) sapphire: P.Vennéguès, B.Beaumont, M.Vaille and P.Gibart, Appl. Phys. Lett., **70**, 2434 (1997)

16-Microstructure of GaN epitaxial films at the different stages of the growth process on sapphire (0001): P. Vennéguès, B. Beaumont, M. Vaille and P. Gibart, J. Cryst. Growth, **173** (1997) 249-259.

15-Epitaxial relationships between GaN and Sapphire (0001) substrate: N. Grandjean, J. Massies, P. Vennéguès, M. Laügt and M. Leroux, Appl. Phys. Lett, **70**, 643 (1997).

14-Substrate Free GaAs Photovoltaic cells on Pd-coated Silicon with a 20% AM1.5 Efficiency: F. Omnès, J.C Guillaume, G. Nataf, G. Jäger-Waldau, P. Vennéguès, P. Gibart: IEE Trans. on Elec. Dev.,**43**, 1806 (1996)

13-High Resolution Transmission Electron Microscopy studies of Co/Ru bilayers: A. Michel, G.Z. Pan, V. Pierron-Bohnes, P. Vennéguès and M.C. Cadeville, J. Mag. Mag. Mat. **156**, 25 (1996).

12-Molecular beam epitaxy of GaSb/Al_xGa_{1-x}Sb quantum well structures: J. Massies, M. Leroux, Y. Martinez, P. Vennéguès, S. Laügt, J. Crystal Growth **160**, 211 (1996).

11-Correlation between the structural and transport properties of granular CoAg systems prepared by molecular beam epitaxy: A. Azizi, S.M. Thompson, K. Ounadjela, J. Gregg, P. Vennéguès, A. Dinia, J. Arabski and C. Fermon, J. Mag. Mag. Mat., **148**, 313 (1995).

10-Plan-view microstructure of Co/Ru bilayers: G.Z. Pan, A. Michel, V. Pierron-Bohnes, P. Vennéguès, and M.C. Cadeville, J. Mater. Res. **10**, 1539 (1995).

9-Physical characterization of molybdenum oxycarbide catalyst: TEM, XRD and XPS: P.Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennéguès, M.J. Ledoux, J. Guille, Cat. Today **23**, 251 (1995).

8-Ferromagnetic resonance determination of fcc→hcp structural change in epitaxial Co/Mn superlattices: K. Ounadjela, Y. Henry , M. Farle and P. Vennéguès, J. Appl. Phys., **75**, 5601 (1994).

7-Lattice Relaxation and three dimensional reflection high-energy electron diffraction analysis of strained epitaxial Co/Mn superlattices: Y. Henry, V. Pierron-Bohnes, P. Vennéguès and K. Ounadjela, J. Appl. Phys., **76**, 2817 (1994).

6-*Structural changes in metastable epitaxial Co/Mn superlattices*: K. Ounadjela, P. Vennéguès, Y. Henry, A. Michel, V. Pierron-Bohnes and J. Arabski, Phys. Rev. B, **49**, 8561 (1994)

5-*Short and long range orders in FeV alloys experiments and cluster variation calculations*: V. Pierron-Bohnes, A. Finel, G. Inden, P. Vennéguès, T.H. Kim, M.C. Cadeville, M. Hennion et I. Mirebeau, J. Chim. Phys. **90**, 255 (1993).

4-*Caractérisation du carbure de tungstène WC en poudre par chimisorption*: P. Wehrer, P. Vennéguès, J.M. Bastin et G. Maire, Ann. Chim. Fr, **18**, 129 (1993).

3-*Growth of Co/Ru strained superlattices*: D. Muller, K. Ounadjella, P. Vennéguès, V. Pierron-Bohnes, A. Arbaoui, J.P. Jay, A. Dinia and P. Panissod, J. Mag. Mag. Mat., **104-107**, 1873 (1992).

2- *Strong decrease of the activation energy as a function of Al content in FeAl_x alloys (x<30%) deduced from kinetic measurements of ordering*: P. Vennéguès, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes and M. Afyouni, Acta Metall. Mater., **38**, 2199 (1990).

1-*The ternary system Holmium-Boron-Carbon; isothermal section at 1500°C*: J. Bauer, P. Vennéguès and J.L. Vergneau, J. Less Com. Metals, **110** (1985) 295.

Actes de congrès à comité de lecture

40- *AllInN optical confinement layers for edge emitting group III-nitride laser structures*, H. P. D. Schenk, M. Nemoz, M. Korytov, P. Vennéguès, P. Demolon, A. D. Dräger, A. Hangleiter, R. Charash, P. P. Maaskant, B. Corbett, and J. Y. Duboz, Phys. Status Solidi C **6**, No. S2, S897–S901 901 (2009).

33- *Strain engineering in GaN layers grown on silicon by molecular beam epitaxy : the critical role of growth temperature*, Y. Cordier, N Baron, S Chenot, P. Vennéguès, M Leroux, F Semond, J Massies, J. Cryst. Growth, **311** (2009) 2002.

38- *Gallium Nitride: A Nanoscale Study Using Electron Microscopy and Associated techniques*, M. Benaissa and P. Vennéguès, Sains Malaysiana 37(3) (2008): 255-259.

- 37- *Growth and Characterization of non-polar (ZnMg)O/ZnO quantum wells and multiple quantum wells*, J.M. Chauveau, B. Vinter, M. Laugt, M. Teissere, P. Vennéguès, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, C. Morhain, J. of the Korean Physical Society, vol. 43 n°5, November 2008, p2934.
- 36- *High indium content AlInGaN films: growth, structure and optoelectronic properties*, M. Nemoz, E. Beraudo, P. De Mierry, P. Vennéguès and L. Hirsch, phys. Stat.sol. (c), **4**, n°1, p. 137-140 (2007).
- 35- *X-Ray and Transmission Electron Microscopy Characterization of twinned CdO grown on a-plane Sapphire by Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*; M.C. Martínez-Tomás, J. Zúñiga-Pérez, P. Vennéguès, O. Tottereau and V. Muñoz-Sanjosé, Appl. Phys. A., **88**, 61 (2007).
- 34- *Growth and characterization of A-plane ZnO and ZnCoO based heterostructures*, J.-M. Chauveau, C. Morhain, B. Lo, B. Vinter, P. Vennéguès, M. Laügt, M. Tesseire-Doninelli, G. Neu, Appl. Phys. A., **88**, 65 (2007).
- 33- *Reduction of stacking faults in (11-20) and (11-22) GaN films by ELO techniques and benefit on GaN wells emission*, Z. Bougrioua, M. Laügt, P. Vennéguès, I. Cestier, T. Gühne, E. Frayssinet, P. Gibart, and M. Leroux, phys. Stat.sol. (a) **204**, n°1, 282-289 (2007).
- 32- *Strain relaxation in (Al,Ga)N/ GaN heterostructures*, P. Vennéguès, JM Béthoux, Z. Bougrioua, M Azize, P De Mierry and O. Tottereau, Proceeding of “Microscopy of Semiconducting Materials XIV”, Springer Proceedings in Physics 107, p. 51 (2006).
- 31- *Characterization of structural defects in $(11\bar{2}0)$ GaN films grown on $(1\bar{1}02)$ sapphire substrates*, P. Vennéguès, F. Mathal, and Z. Bougrioua, phys. Stat.sol. (c) Vol. 3/6, 1658-1661 (2006).
- 30- *Investigation of growth mechanisms of GaN quantum dots on (0001) AlN surface by ammonia MBE*, V.G. Mansurov, Yu. G. Galitsyn, A. Yu. Nikitin, K.S. Zhuralev, P. Vennegues, phys. Stat. Sol. (c), **3**, No.6, 1548 (2006).
- 29- *Modelling of the Anomalous Field-Effect Mobility Peak of O-Ta₂Si/4H-SiC High-k MOSFTES Measured in Strong Inversion*, A. Pérez-Tomas, M. Vellvehi, N. Mestres, J. Millan, P. Vennéguès and J. Stoemenos, Mat. Sci. Forum, vols 527-529, p 1059 (2006).

- 28- *Growth of wurtzite-GaN on silicon(100) substrate by Molecular Beam Epitaxy*, S. Joblot, F. Semond, F. Natali, P. Vennéguès, M. Laügt, Y. Cordier, J. Massies, Phys. Sta. Sol. (c) **2**, n°7, 2187 (2005).
- 27- *Structural and Electronic Properties of ZnMgO/ZnO Quantum Wells*, C. Morhain, X. Tang, M. Teisseire-Doninelli, B. Lo, M. Laügt, J.-M. Chauveau, B. Vinter, O. Tottereau, P. Vennéguès, C. Deparis, and G. Neu, Superlatt. Microstruct., **38** (2005) 455.
- 26- *Nucleation Control in FLASIC Assisted Short Time Liquid Phase Epitaxy by Melt Modification*, Pezoldt J., Polychroniadis E., Stauden Th., Ecke G., Chassagne T., Vennegues P., Leycuras A., *Materials Science Forum*, 483-485 (2005), 213-216
- 25- *Pyramidal defects in highly Mg-doped GaN: atomic structure and influence on optoelectronic properties*, M.Leroux, P.Vennéguès, S.Dalmasso, P.de Mierry, P.Lorenzini, B.Damilano, B.Beaumont, P.Gibart, J.Massies, Eur. Phys. Appl. Phys., **257**, 259-262 (2004)
- 24- *Plastic relaxation through buried cracks in AlGaIn/GaN heterostructures*, J-M. Bethoux, P. Vennéguès, M. Laügt and P. De Mierry, Eur. Phys. Appl. Phys., **257**, 263-265 (2004)
- 23- *Atomic structure of Mg-induced Pyramidal Inversion Domains in bulk-GaN*, P Vennéguès, M Leroux, S Dalmasso, M Benaissa, P De Mierry and B Beaumont, , Microscopy of Semiconducting Materials 2003 Conference, Institute of Physics Conferences Series n°180, p 273.
- 22- *High-Quality Distributed Bragg Reflectors for Resonant-Cavity Light-Emitting Diodes Applications*, S. Fernández, F. B. Naranjo, F. Calle, M. A. Sánchez-García E. Calleja , P. Vennegues , Phys. Stat. Sol. (a) **192**, 394-400 (2002).
- 21- *Structural Defects and relation with Optoelectronic properties in Highly Mg-Doped GaN*, M. Leroux, P. Vennéguès, S. Dalmasso, M. Benaissa, E. Feltin, P. De Mierry, B. Beaumont, B. damilano, N. grandjean and P. Gibart, phys. Stat. Sol. (a) **192**, 394-400 (2002).
- 20- *On the effect of high Mg doping on the polarity of GaN*, P Vennéguès, M Benaissa, B Beaumont, B Damilano and N Grandjean, Microscopy of Semiconducting Materials 2001 Conference, Institute of Physics Conferences Series n°169, p 307.
- 19- *Crack Free thick GaN layers on Si (111) by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*, E. Feltin, B. Beaumont, S. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, M. Leroux and P. Gibart, Phys. Stat. Sol. (a) **188**, 531 (2001).

- 18-- *Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN on Silicon (111)*, E. Feltin, B. Beaumont, P. Vennéguès, T. Rieman, J Christen, JP. Faurie and P. Gibart, phys. Stat. Sol. (a) **188**, 733 (2001).
- 17- *Influence of high Mg doping on the microstructural and optoelectronic properties of p-type GaN*, P.Vennéguès, M. Benaissa, S. Dalmaso, M. Leroux, E. Feltin, P. De Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean, P. Gibart, Mater. Sci. Eng. B **93** (2002) 224-228.
- 16- *2D versus 3D growth mode in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular beam epitaxy on (0001) sapphire*, F. Vigué, C. Deparis, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Laügt, P. Lorenzini, C. Morhain, F. Raymond, J Guion and J.-P. Faurie, Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 931 (2002).
- 15- *Study of (Al,Ga)N Bragg Mirrors grown on Al₂O₃ (0002) and Si (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, H.P.D. Schenk, E. Feltin, P. de Mierry, P.Vennéguès, O. Tottereau, M.Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, P. Gibart, S. Fernandez and F. Calle, phys. Stat. Sol. a, **188** (2001) 899.
- 14- *Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN*, B. Beaumont, P. Vennéguès and P. Gibart, Phys. Stat. Sol (b) **227**, n°1, 1-43 (2001).
- 13- *High quality GaN on Si(111) using (AlN/GaN)_x superlattice and maskless ELO*, H Lahrèche, V. Bousquet, O Tottereau, P Vennéguès, B Beaumont and P. Gibart, Diamond and rel. Materials **9** (2000) 452.
- 12- *Optimization of Si/N treatment time of sapphire surface and its effect on the MOVPE GaN overlayers* : S. Haffouz, B.Beaumont, P.Vennéguès, P.Gibart, phys. stat. sol. (a), **176**, No. 1, (1999) 677-681.
- 11- *TEM study of the behavior of dislocations during ELO GaN growth* : V.Bousquet, P. Vennéguès, B. Beaumont, M. Vaille, and P. Gibart, phys. stat. sol. (b) **216**, No. 1, (1999) 691-695.
- 10- *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE) growth of GaN(n) / SiC(p) Heterostructures*: H.Lahrèche, M.Vaille, B.Beaumont, M.Laügt, P.Vennéguès, P.Gibart, phys. stat. sol. (a), **176**, No. 1, (1999) 109-112.
- 9- *a two step method for epitaxial lateral overgrowth of GaN* : B. Beaumont, V. Bousquet, P. Vennéguès, M. Vaille, A. Bouillé, P. Gibart, S. Dassonneville, A. Amokrane, B. Sieber, phys. stat. sol. (a), **176**, No. 1, (1999) 567-571.

8- *High quality LOG-GaN layers on GaN/Al₂O₃ patterned substrates by halide vapour phase epitaxy*, G. Nataf, B. Beaumont, A. bouillé, P. Vennéguès, S. Haffouz, M. Vaille, P. Gibart, Mater. Sci. Eng. B **59** (1998) 112.

7- *subbandgap optical absorption of MOVPE grown GaN under controlled nucleation* : P. De Mierry, H Lahreche, S. Haffouz, P. Vennéguès, B. Beaumont, F. Omnès, P. Gibart, Mater. Sci. Eng. B**59** (1998) 24.

6-*Effect of the nucleation layer deposition temperature on the nature of defects in GSMBE GaN on sapphire (0001)*: P.Vennéguès, N.Grandjean, F.Semond and J.Massies, J. Cryst. Growth., **201/202** (1999) 423.

5-*Comparative study of GaN MOVPE growth processes using 2 different « surface preparation- carrier gas » combinations*, P. Vennéguès, S. Haffouz, A. Bouillé, M. Leroux and B. Beaumont, Mat. Res. Soc. Proc. **512**, 273 (1998).

4-*Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire*, M.Leroux, B.Beaumont, N.Granjean, S.Haffouz, P.Vennéguès, J.Massies and P.Gibart, Mat. Science and Eng. B, **50** (1997), 97.

3-*Effect of the nitridation of the sapphire (0001) substrate on the GaN growth*: N. Grandjean, J. Massies, P. Vennéguès, M. Laügt and M. Leroux, Mat. Res. Soc. Proc. , vol. 449 (1997) 67.

2-*GaN epitaxial growth on sapphire (0001): the role of the substrate nitridation*: N. Grandjean, J. Massies, Y Martinez, P. Vennéguès, M. Laügt and M. Leroux, J. Cryst. Growth, **178**, (1997) 220.

1-*Microstructural studies of GaN grown on (0001) sapphire by MOVPE*: P. Vennéguès, B. Beaumont, P. Gibart, Mat. Science and Eng. B, **B43**, 274 (1997)

2° partie : Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires

I Introduction

Les semi-conducteurs composés cristallisent pour la plupart dans des structures tétra-coordonnées ionocovalentes, soit cubique sphalérite (dite aussi blende de zinc), soit hexagonale wurtzite. Une propriété remarquable de la structure wurtzite par rapport à la structure sphalérite est que cette structure est une structure polaire. Cette propriété physique est directement reliée à la structure cristalline et dépend donc de l'orientation des cristaux. Ce mémoire est dédié à l'étude des propriétés structurales et microstructurales de couches de semi-conducteurs de structure wurtzite hétéroépitaxiées selon des orientations dites non-polaires et semi-polaires. Deux familles de semi-conducteurs seront étudiées : les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) et les alliages à base de ZnO (ZnMgO...). La première famille comprend un atome de la colonne III du tableau périodique et un atome de la colonne V alors que la seconde famille comprend un atome de la colonne II et un atome de la colonne VI. Pour une simplification des notations, on nommera dans la suite les atomes les moins électronégatifs (colonne III et II, Ga et Zn) cations et les atomes les plus électronégatifs (colonnes V et VI, N et O) anions, en considérant les liaisons comme ioniques (présence d'ions Ga^+ , Zn^{2+} , N^- , O^{2-}).

I-1 Propriétés structurales- polarité

La structure wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$) est une structure hexagonale que l'on peut décrire comme étant constituée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts occupés par des atomes d'espèces différentes : un sous-réseau occupé par les cations et l'autre sous-réseau occupé par les anions. Chaque atome est relié à quatre autres atomes de l'espèce différente situés aux sommets d'un tétraèdre. Dans une structure wurtzite idéale, c'est-à-dire avec des tétraèdres de longueur d'arêtes égales et avec un atome situé exactement au centre du tétraèdre, le rapport des paramètres de maille perpendiculaire (c) et parallèle au plan de base hexagonal (a) est égal à $\sqrt{8/3}$ et le décalage entre les sous-réseaux est égal à $3c/8$. Les structures réelles des composés étudiés ne sont pas idéales et on définit le décalage entre les 2 sous-réseaux comme étant égal à u . La figure I-1(a) est une représentation en perspective de cette structure.

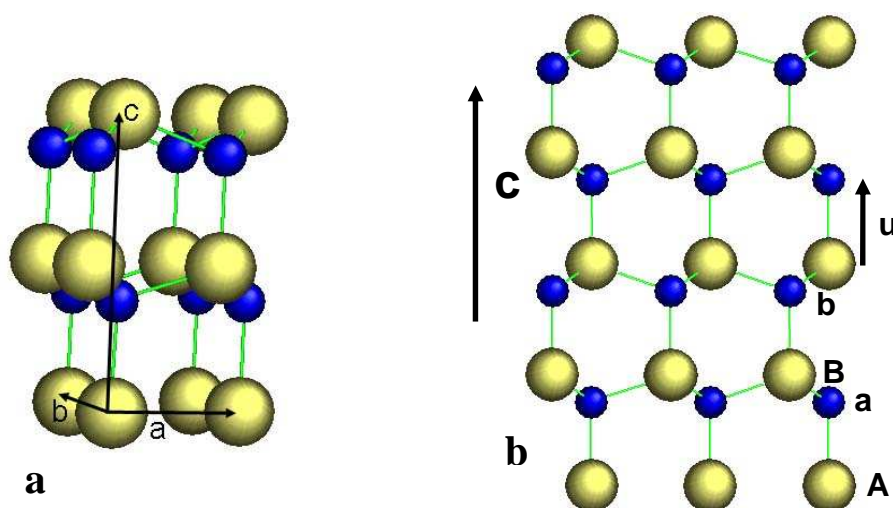


Figure I-1 : représentation de la structure wurtzite ; en perspective (a) ; en projection selon l'axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (b). Les cations sont représentés en jaune, les anions en bleu.

La figure I-1(b) montre la structure wurtzite projetée selon un axe de zone de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. L'empilement hexagonal compact AaBb et le vecteur u sont indiqués, A et B représentant les plans de cations, a et b les plans d'anions. On voit très clairement sur cette représentation que l'axe c est un axe polaire. Un axe polaire est défini comme étant un axe dont une extrémité ne peut être reliée à l'extrémité opposée par aucun élément de symétrie de la structure¹. Une liaison cation-anion est parallèle à l'axe c . Le sens positif le long de cette direction ($+c$ ou $[0001]$) est défini comme allant d'un cation vers un anion. On dira pour un cristal dont la croissance se fait dans la direction $[0001]$ qu'il est de polarité cation (polarité Ga ou Zn) et

inversement qu'il est de polarité anion (polarité N ou O) si la croissance se fait dans la direction $[000-1]$. On parlera de face cation (face Ga ou Zn) pour définir une surface (0001) vers laquelle pointe le vecteur $[0001]$ et de face anion (face N ou O) pour définir une surface (0001) vers laquelle pointe le vecteur $[000-1]$.

La structure sphalérite (groupe d'espace F-43m) est représentée sur la figure I-2 en projection le long de l'axe de zone $[1\bar{1}0]$. L'empilement cubique faces centrées AaBbCc est indiqué. Les axes $[111]$ et $[11\bar{1}]$ sont également des axes polaires.

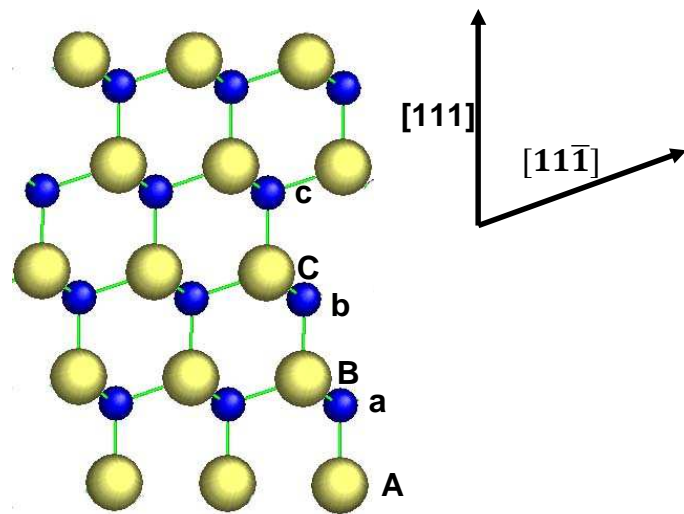


Figure I-2 : représentation de la structure sphalérite en projection selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$. Les cations sont représentés en jaune, les anions en bleu.

Les 2 structures tétra-coordonnées présentées possèdent donc des axes polaires mais seule la structure wurtzite est polaire. Une structure polaire est une structure compatible avec l'existence d'une polarisation spontanée. La polarisation spontanée est le moment dipolaire par unité de volume et est égale à :

$$P = 1/V \sum_i q_i r_i$$

avec V volume de la maille élémentaire et r_i le vecteur position des charges q_i présentes dans cette maille. La maille d'un cristal étant toujours neutre, l'existence d'une polarisation spontanée implique que les barycentres des charges négatives et positives ne soient pas

confondus. Le principe de Neumann spécifie que les éléments de symétrie d'une propriété physique d'un cristal doivent inclure les éléments de symétrie du groupe ponctuel de ce cristal. La polarisation spontanée étant un vecteur unique, elle ne doit donc être répétée par aucun élément de symétrie. Elle doit donc être portée par un axe de la structure qui ne peut être répété par aucun élément de symétrie du groupe ponctuel. Un tel axe est appelé axe unique. Il faut noter qu'un axe unique est un axe polaire mais qu'un axe polaire n'est pas forcément unique. Pour la structure wurtzite, le seul axe unique est l'axe d'ordre 6, parallèle à la direction [0001]. Pour la structure sphalérite, un tel axe n'existe pas, il n'y a donc pas de polarisation spontanée et la structure n'est donc pas polaire. L'analyse des 32 classes de symétrie montre que seulement 10 classes sont compatibles avec l'existence d'une polarisation spontanée. Ce sont les classes dites polaires. Le groupe d'espace de la structure wurzite fait partie d'une de ces 10 classes, pas celui de la sphalérite¹.

L'image des composés étudiés formé d'ions positifs et négatifs est très simplifiée. Une image plus réaliste est celle d'ions positifs et d'électrons de valence spatialement séparés. La structure wurtzite et cette séparation spatiale des charges suffisent pour créer une polarisation spontanée. Mais il faut également prendre en compte l'écart à l'idéalité des mailles des composés étudiés ($u \neq 3/8c$ et $c/a \neq \sqrt{8/3}$) qui conduit à une forte augmentation des valeurs de la polarisation spontanée².

Les composés étudiés peuvent également être déformés, notamment dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale. Cette déformation conduit à l'existence d'une polarisation piézoélectrique qui est reliée à la contrainte dans le matériau par un tenseur d'ordre 3 :

$$P_i^{pz} = e_{ij}\sigma_j$$

avec P_i^{pz} composante i du vecteur polarisation piézoélectrique, e_{ij} le tenseur piézoélectrique et σ_j le tenseur des contraintes. La valeur de cette polarisation piézoélectrique est fonction à la fois de la déformation et des coefficients du tenseur piézoélectrique. Les déformations peuvent être grandes dans le cas des composés étudiés (2.4% de différence de paramètres de mailles entre AlN et GaN, par exemple) et les coefficients du tenseur piézoélectrique sont également grands, comparés à ceux des semi-conducteurs sphalérites (voir tableau suivant).

	e_{33} (C/m ²)	e_{31} (C/m ²)
AlAs	-0,01	0,01
GaAs	-0,12	0,06
InAs	-0,03	0,01
AlN	1,46	-0,60
GaN	0,73	-0,49
InN	0,97	-0,57

Tableau I-1 : Coefficients piezoélectriques calculés pour les semi-conducteurs III-V, d'après Bernardini et al.².

La polarisation totale est la somme des polarisations spontanée et piézoélectrique :

$$P = P^{sp} + P^{pz}$$

Les fortes valeurs des polarisations piézoélectriques et l'existence d'une polarisation spontanée ont des conséquences importantes sur les propriétés des composés étudiés. Ceci explique les nombreuses études concernant les phénomènes de polarisation qui ont été menées dans ces familles de matériaux.

I-2 conséquences de l'existence d'une polarisation

En pratique, pour un cristal macroscopique possédant une polarisation, à l'équilibre, on n'observe pas de champ électrique. Les charges électriques qui devraient se former sur les surfaces du cristal sont compensées par des effets surfaciques (reconstruction de surface, adsorption d'éléments exogènes....). Les effets de la présence d'une polarisation n'ont été mis en évidence pendant très longtemps que par l'observation d'un effet pyroélectrique hors équilibre lié à une variation de la polarisation avec la température. Par contre, les effets de l'existence d'une polarisation sont très importants et observables dans le cas de la présence d'une interface dans le cristal étudié. La charge qui se forme à une interface entre 2 matériaux polaires s'écrit :

$$\sigma = (P_1 - P_2) \cdot n$$

avec P_1 et P_2 les polarisations dans les 2 matériaux et n la normale à l'interface.

A partir de l'équation précédente, on voit que les valeurs de charges interfaciales sont liées à l'orientation de cette interface. La croissance des composés que nous étudions se faisait jusqu'à récemment principalement le long de l'axe c , ce qui maximise les valeurs des charges interfaciales. La présence de ces charges peut avoir des effets bénéfiques pour la réalisation de dispositifs. On peut citer la réalisation de transistors à haute mobilité électronique (HEMTs) à base d'hétérostructures AlGaIn/GaN³. La présence d'une polarisation interne aide à la formation d'un gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface AlGaIn/ GaN (figure I-3). Les configurations les plus favorables sont celles représentées figure I-3 (b) et (e), pour lesquelles il existe une polarisation piézoélectrique qui s'ajoute à la polarisation spontanée. La croissance des matériaux III-N se faisant principalement face cation (Ga ou Al), c'est la configuration représentée figure I-3(b) qui est effectivement utilisée.

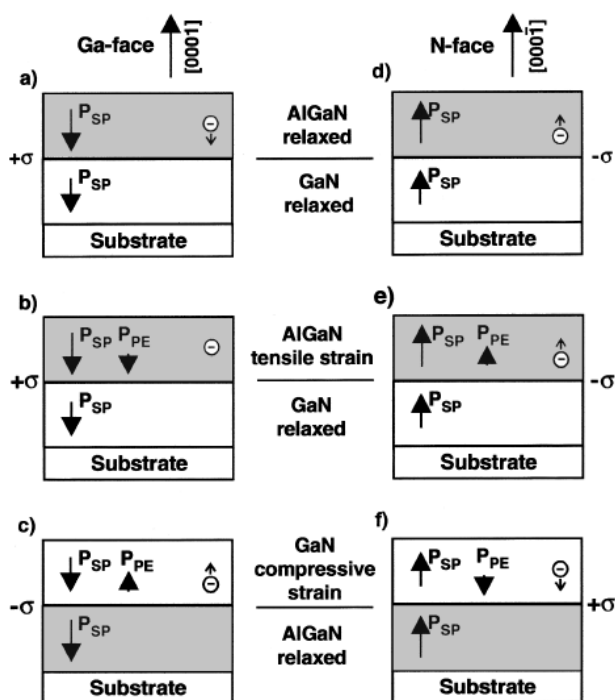


Figure I-3 : polarisations spontanées et piézoélectriques pour des hétérostructures contraintes AlGaIn/GaN ou GaN/AlGaIn épitaxiées selon des orientations $[0001]$ et $[000\bar{1}]$, d'après Ambacher et al³.

La présence de charges interfaciales peut également avoir des conséquences néfastes pour certains dispositifs optoélectroniques. Les zones actives des diodes électroluminescentes (DEL) ou des diodes lasers (DL) sont constituées de puits quantiques. Les discontinuités de

polarisation aux interfaces de ces puits quantiques conduisent à la formation de plans de charges interfaciales.

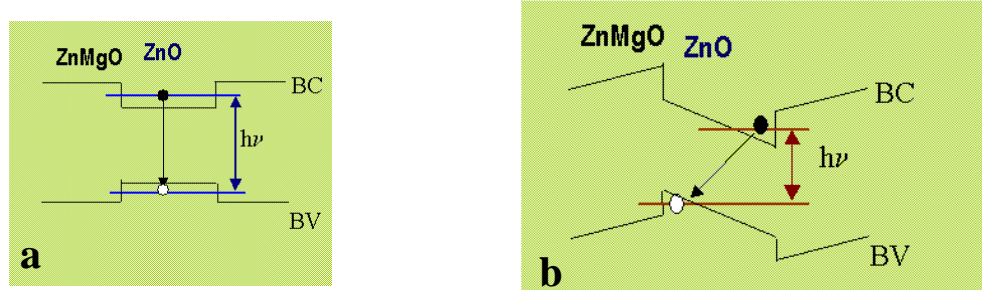


Figure I-4 : structure de bande d'un puit quantique ZnO dans une barrière ZnMgO ; (a) : en l'absence de polarisation ; (b) : en présence de polarisation.

L'effet de ces charges interfaciales est représenté sur la figure I-4 dans le cas d'un puits quantique ZnO dans une barrière ZnMgO. En l'absence de polarisation (figure I-4 (a)) les bandes sont plates. En présence de plans de charge aux interfaces (figure I-4 (b)), on observe une courbure des bandes qui a 2 conséquences majeures : la diminution de l'énergie de transition (« red shift ») et une séparation spatiale des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Cette séparation spatiale diminue l'efficacité de recombinaison radiative et est donc préjudiciable aux rendements des dispositifs optoélectroniques. Cet effet est appelé effet Stark confiné quantique⁴.

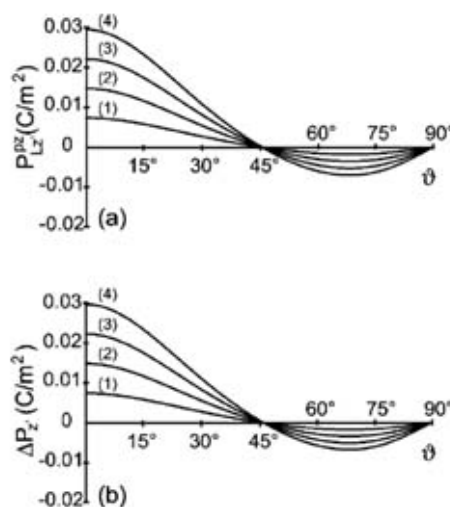
La valeur des charges interfaciales peut s'écrire :

$$\sigma = \Delta P \cos \theta$$

avec ΔP la différence de polarisation entre les matériaux « puits » et « barrière » et θ l'angle entre la normale à l'interface et la direction c. Les charges interfaciales et l'effet Stark confiné quantique seront maximaux pour une interface perpendiculaire à l'axe c et nuls pour une interface parallèle à l'axe c. L'amélioration de l'efficacité des dispositifs optoélectroniques a donc motivé les études récentes⁵ sur la croissance des semi-conducteurs wurtzite selon des orientations alternatives à l'orientation classique selon l'axe c, dite polaire. On parlera d'orientations non-polaires quand l'axe c est dans le plan des couches. D'autres orientations, dites semi-polaires, pour lesquelles l'axe c est incliné par rapport à l'axe de croissance, sont également étudiées. Il a été en effet montré que pour certaines inclinaisons de l'axe c, on peut

avoir un minimum de la différence de polarisation entre les matériaux « puits » et « barrière » (figure I-5)^{6,7}.

Figure I-5 : effets de polarisation pour des puits $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ en contrainte biaxiale sur GaN en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe c par rapport à l'axe de croissance ; (a): polarisation piézoélectrique ; (b) différence de polarisation totale entre $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ et GaN pour $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3) et 0.2 (4). D'après Romanov⁷.



La figure I-6 présente la terminologie utilisée dans ce manuscrit pour les différentes orientations des couches étudiées.

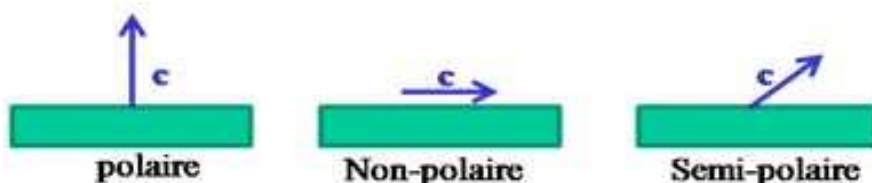


Figure I-6 : définition des termes utilisés pour décrire les orientations des couches.

I-3 croissance non- et semi-polaire

Quand on veut réaliser la croissance de films monocristallins de haute qualité, l'homoépitaxie est la meilleure solution. Ceci nécessite de disposer de substrats monocristallins. Il faut donc ici différencier les matériaux III-N et les alliages à base de ZnO.

Le problème du substrat pour la croissance de GaN est le problème majeur pour le développement de cette filière de matériau et ceci quelque soit l'orientation des films que l'on veut obtenir. La synthèse de monocristaux de GaN n'est efficacement réalisée qu'en utilisant des méthodes complexes de haute pression. Et la taille maximale des cristaux reste

petite ($<3\text{cm}^2$)⁸. C'est pour cette raison que l'hétéroépitaxie des nitrures, c'est-à-dire l'épitaxie sur des substrats de nature chimique différente de celle de la couche déposée, s'est développée, tout d'abord pour l'orientation classique C. Différents substrats ont été étudiés comme le saphir (0001), le SiC (0001) ou le Si (111), le saphir étant le substrat de choix pour la filière optoélectronique. La croissance hétéroépitaxiale pose intrinsèquement de nombreux problèmes quand on veut obtenir des couches de haute qualité cristalline. Les difficultés sont liées aux différences de structure cristalline, de composition chimique, de paramètre de maille et de coefficients de dilatation thermique qui peuvent exister entre la couche déposée et le substrat. Les procédés de croissance mis au point au cours des 15 dernières années permettent d'obtenir aujourd'hui des couches de GaN orientées C déposées sur saphir avec des densités de dislocations inférieures à 10^6cm^{-2} ⁹. Des pseudo-substrats de GaN orientés C sont aujourd'hui disponibles commercialement¹⁰. Ce sont des couches hétéroépitaxiées très épaisses réalisées par épitaxie en phase gazeuse aux hydrures (EPVH) puis détachées du substrat saphir. L'épaisseur de ces couches autosupportées est typiquement de quelques centaines de micromètres. Le problème de l'absence de substrat de GaN reste entier pour la croissance selon des orientations non- et semi-polaires. L'homoépitaxie a permis la croissance d'hétérostructures de très haute qualité et la fabrication de dispositifs optoélectroniques dont les performances atteignent déjà celles des dispositifs plus matures épitaxiés selon l'orientation C. Le rendement quantique externe des DEL non- et semi-polaires est comparé à celui des DEL orientées C sur la figure I-7¹¹.

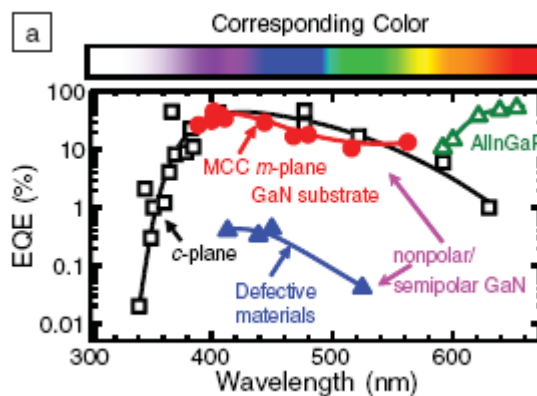


Figure I-7 : rendement quantique externe en fonction de la longueur d'onde pour des DELs épitaxiés selon l'orientation C (carrés noirs ouverts), non- et semi-polaire hétéroépitaxiés (triangle bleus) et homoépitaxiés (cercles rouges).

Les substrats sont obtenus à partir de couches de GaN autosupportées orientées C et découpées pour obtenir des orientations non- et semi-polaires¹². La taille de ces substrats

dépend donc de l'épaisseur des couches autosupportées et de l'angle de découpe. Les tailles maximum reportées sont de 10x25mm¹³. La disponibilité de ces substrats reste d'autre part limitée.

Pour le ZnO, la situation est différente. En effet, la croissance de ZnO massif est possible en utilisant des techniques telles que la croissance en phase liquide solvothermale¹⁴. Des substrats de ZnO non-polaires de taille raisonnable (10x20mm) sont disponibles commercialement¹⁵. Par contre, leur qualité cristalline reste aléatoire.

Pour les raisons évoquées ci-dessus (faible taille des substrats, faible qualité cristalline, disponibilité réduite), la croissance hétéroépitaxiale reste donc une voie alternative à explorer.

Différents substrats ont été utilisés pour la croissance des couches non- et semi-polaires. Pour les orientations non-polaires, on peut citer le γ -LiAlO₂ (100)¹⁶, le 6H-SiC et le 4H-SiC^{17,18,19} et le saphir orientations (1 $\bar{1}$ 02) (orientation R)²⁰ et (1 $\bar{1}$ 00) (orientation M)²¹. Pour les orientations semi-polaires, le saphir (1 $\bar{1}$ 00)^{22,23} ou la spinelle MgAl₂O₄ {100}²⁴ ont été utilisés. Nous étudierons par la suite principalement des hétérostructures réalisées sur substrats saphir (1 $\bar{1}$ 02) (orientation R) et (1 $\bar{1}$ 00) (orientation M) et sur substrat 6H-SiC, qui sont les substrats les plus utilisés. Les échantillons étudiés proviennent principalement du CRHEA (III-N EPVOM²⁵ et ZnO EJM²⁶ sur saphir plan A et M) mais également du CEA Grenoble²⁷ (III-N EJM sur 6H-SiC) et de l'EPFL Lausanne²⁸ (GaN EPVH sur saphir pan M).

La suite de ce mémoire est organisée de la façon suivante:

Le chapitre II concernera les hétéroépitaxies non-polaires, principalement selon l'orientation (11 $\bar{2}$ 0) pour les III-N et les alliages à base de ZnO et le chapitre III les hétéroépitaxies semi-polaires pour les III-N. Ces 2 chapitres comprendront une étude des relations épitaxiales et de leur influence sur les microstructures et une description de ces microstructures. Dans le chapitre IV seront présentées des méthodes implémentées pour tenter d'améliorer la qualité cristalline de ces hétérostructures. Le chapitre V conclue ce mémoire et présente les perspectives.

Ce manuscrit est principalement consacré aux études microstructurales. L'outil principal en sera donc la microscopie électronique en transmission.

II Hétéroépitaxie de films non-polaires

II-1 relations d'épitaxie

Les relations d'épitaxie entre un film et son substrat sont, dans le cas où les structures sont très différentes, difficiles à prévoir. De nombreux paramètres déterminent ces relations : la nature chimique du substrat et surtout de sa surface, sa structure cristalline et surtout celle de sa surface et les différences de distances interatomiques. Le choix des hétéro-substrats utilisés pour la croissance de films des semi-conducteurs wurtzite qui nous intéresse s'est donc fait de manière empirique. Les différents types de substrats utilisés ont été répertoriés dans l'introduction. On peut différencier les substrats qui ont une structure proche de la wurtzite comme le SiC, ou différentes comme le γ -LiAlO₂ ou le saphir. Les relations d'épitaxie ont été déterminées principalement par diffraction des rayons X (DRX). Les études que nous avons menées ont permis de vérifier ces relations. Par contre, la DRX ne permet pas de déterminer la polarité des couches wurtzite c'est-à-dire le sens le long de la direction $\langle 0001 \rangle$. Nous nous sommes donc attachés à lever cette indétermination et à étudier la polarité dans le plan des couches non-polaires. Dans la suite, les relations d'épitaxie avec le 6H-SiC, le saphir R et le saphir M seront présentées.

II-1-1 hétéroépitaxie d'AlN et GaN sur 6H-SiC

Le SiC peut cristalliser dans différentes structures proches (polytypes). Ce sont toutes des structures tétra-coordonnées comme la structure wurtzite. Ces structures se différencient par l'empilement des plans compacts hexagonaux : la structure 6H (hexagonale) correspond à un empilement ABCACB, la structure 4H (hexagonale) à un empilement ABCB alors que la structure wurtzite 2H correspond à un empilement AB (ici les lettres capitales correspondent à une bicouche anion-cation)²⁹. La structure 6H-SiC est donc très proche de la structure wurtzite et on obtient aisément des couches non-polaires sur des substrats 6H-SiC non-polaires. On peut également noter que les différences de paramètres de maille sont faibles entre le SiC et les III-N notamment pour AlN: $\Delta a/a = 1\%$ and $\Delta(c/n)/(c/n) \approx -1.1\%$, n étant le nombre de plans basaux dans la cellule unitaire du polytype considéré (2, 4 ou 6). Les couches d'AlN et de GaN que nous avons étudiées ont été fabriquées par épitaxie par jet moléculaires (EJM) assistée par plasma au CEA à Grenoble sur des substrats 6H-SiC orientés (11-20) (orientation A). Les détails de la croissance sont donnés dans la référence³⁰. Les résultats de diffraction électronique en aire sélectionnée (figure II-1) confirment que les films

d'AlN et de GaN reproduisent l'orientation du substrat SiC, comme déterminé par DRX³¹. Les relations d'épitaxie sont schématisées sur la figure II-2.

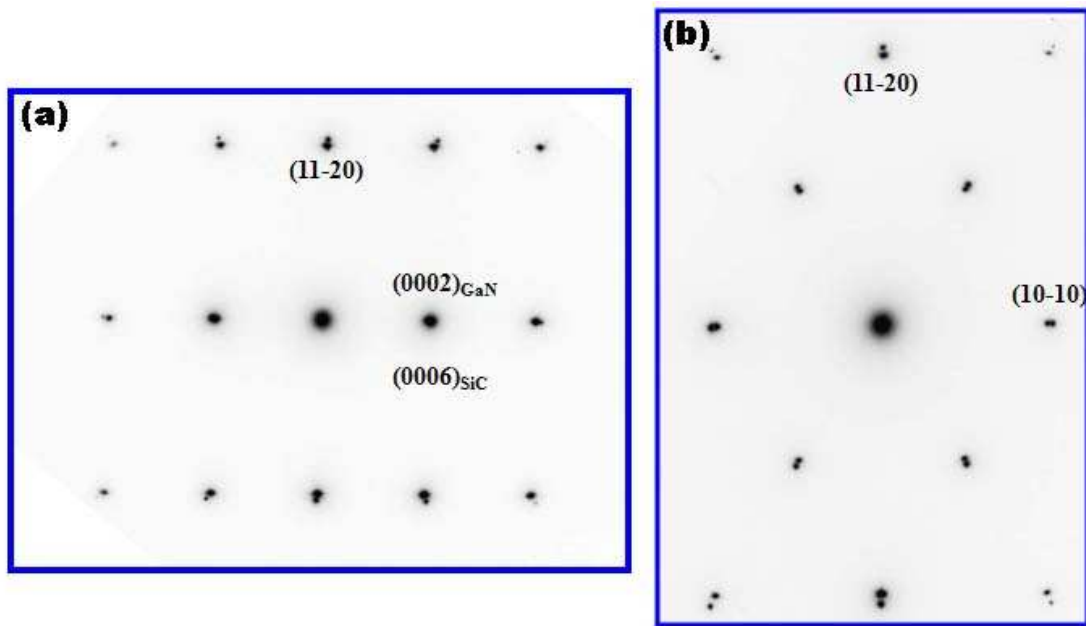


Figure II-1 : diffractions électroniques en aire sélectionnée en section transverse d'un film de GaN déposé sur 6H-SiC orienté A : (a) axe de zone $[1\bar{1}00]$; (b) axe de zone $[0001]$.

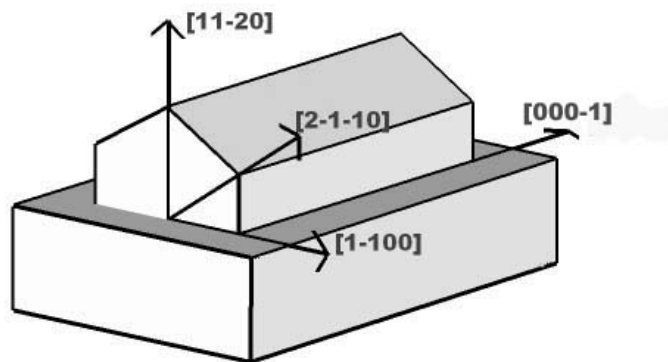


Figure II-2 : orientation des couches III-N sur 6H-SiC orienté A. Les axes de zone utilisés pour l'imagerie sont indiqués.

Pour déterminer la polarité des couches épitaxiées par rapport à celle du substrat SiC, on a réalisé des expériences de diffraction électronique en faisceau convergent selon l'axe de zone $[1\bar{1}00]$. Les taches de diffraction (0002) et $(000\bar{2})$ peuvent présenter des contrastes différents selon cet axe de zone. En comparant des diffractions simulées et expérimentales, on peut donc déterminer la polarité. C'est relativement facile pour GaN et ZnO pour lesquelles la différence de numéro atomique entre les cations et les anions est grande ($\Delta = 24$ et 22 , respectivement), plus difficile pour SiC ($\Delta = 8$) et très difficile pour AlN ($\Delta = 6$). On n'observe pour ce matériau des contrastes différenciables entre les taches (0002) et $(000\bar{2})$ que pour une faible gamme d'épaisseurs de l'objet MET. Les simulations se font en utilisant le logiciel JEMS³². La figure II-3 permet de montrer que l'AlN a la même polarité que le SiC. Il en est de même pour le GaN. Les couches d'AlN et de GaN épitaxiées sur 6H-SiC reproduisent donc l'orientation du substrat y compris en ce qui concerne la polarité.

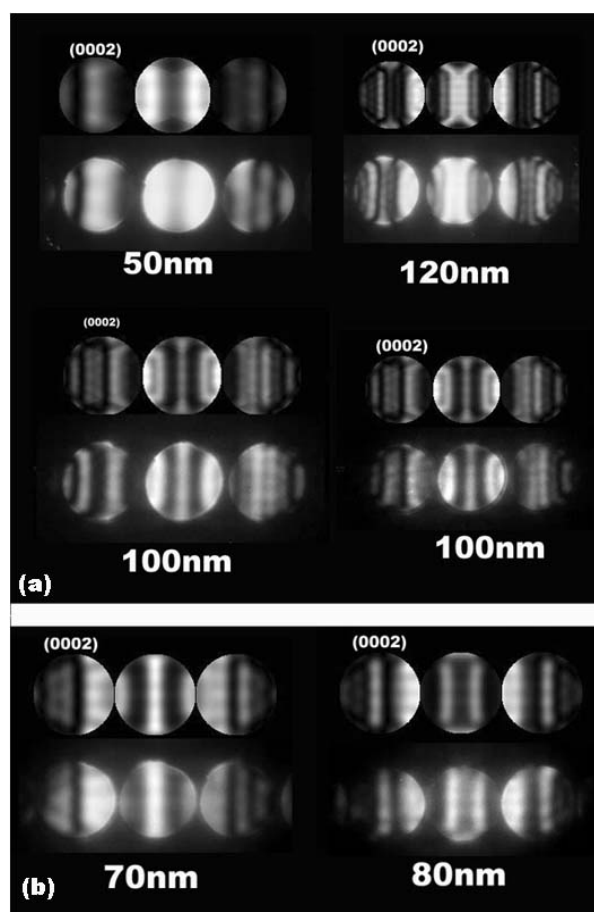


Figure II-3 : diffractions électroniques en faisceau convergent simulées et expérimentales (haut et bas respectivement) en axe de zone $[1\bar{1}00]$ pour le substrat 6H-SiC (a) et la couche AlN (b). Chaque diffraction correspond à une position différente. Les épaisseurs des objets MET sont indiquées.

II-1-2 relations d'épitaxie des III-N et des alliages à base de ZnO sur le saphir plan R et plan M

Les couches de III-N et de ZnO épitaxiées sur saphir plan R ($1\bar{1}02$) sont toujours non-polaires d'orientation A ($11\bar{2}0$). Les relations d'épitaxie dans le plan des couches sont :

$$[11\bar{2}0]_{\text{sap}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{wz}} \text{ et } [\bar{1}101]_{\text{sap}} \parallel \langle 0001 \rangle_{\text{wz}}^{33,34,35}$$

Avec les suffixes sap et wz indiquant le saphir et la wurtzite respectivement. Ces relations d'épitaxie sont représentées sur la figure II-4. Il faut noter l'indétermination sur le sens de l'axe c.

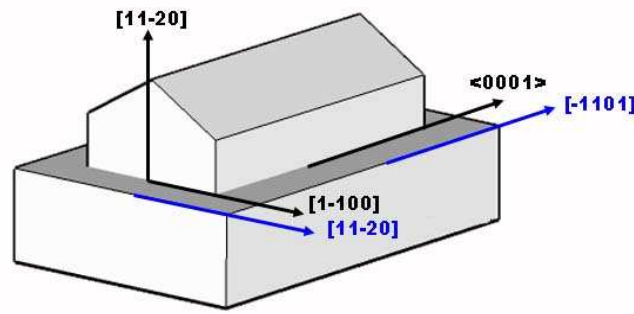


Figure II-4 : relations d'épitaxie entre le saphir plan R et les couches de III-N et de ZnO. Les axes du saphir sont indiqués en bleu, ceux de la wurtzite en noir.

Par contre, les couches de III-N sur saphir plan M peuvent avoir différentes orientations, non-polaires ou semi-polaires, ces relations dépendant des premières étapes de la croissance, la nitruration du saphir et la température de croissance de la couche de nucléation^{21,22}. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux couches non-polaires obtenues par EPVH en utilisant une nitruration basse température²⁸. Dans ce cas, les relations d'épitaxie sont les mêmes que pour le ZnO³⁶, les couches wurtzites ont une orientation M ($1\bar{1}00$) mais avec une rotation de 90° dans le plan par rapport au saphir:

$$[0001]_{\text{sap}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{wz}} \text{ et } [11\bar{2}0]_{\text{sap}} \parallel \langle 0001 \rangle_{\text{wz}}$$

avec les suffixes sap et wz indiquant le saphir et la wurtzite respectivement. Ces relations d'épitaxie sont représentées sur la figure II-5. Il faut aussi noter l'indétermination sur le sens de l'axe c.

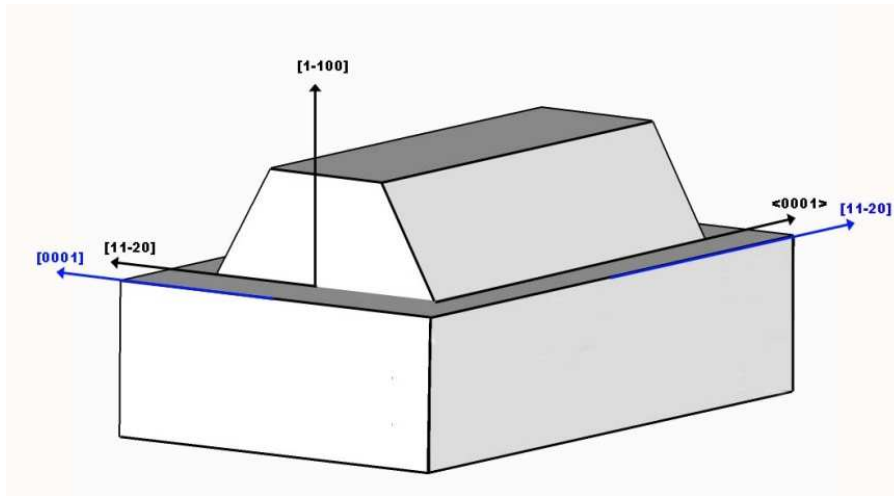
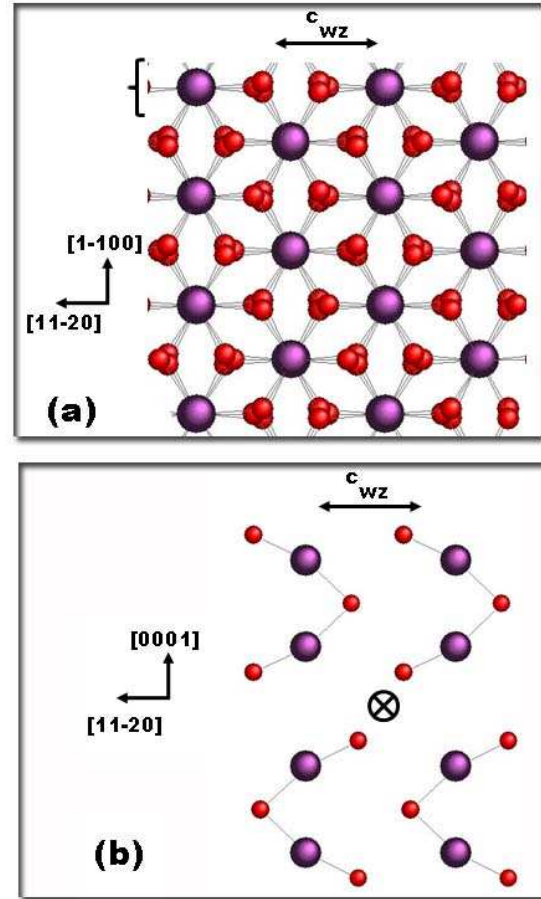


Figure II-5 : relations d'épitaxie entre le saphir plan M et les couches de III-N et ZnO non polaires. Les axes du saphir sont indiqués en bleu, ceux de la wurtzite en noir.

En ce qui concerne la polarité dans le plan des films non-polaires, il est intéressant de considérer les critères sur les symétries de surface du substrat compatibles avec l'existence d'une polarité unique dans les couches épitaxiées. Une condition nécessaire pour obtenir une polarité unique est que la direction dans la surface du substrat parallèle à l'axe c de la couche wurtzite soit une direction polaire. Dans ce cas, on peut définir un sens le long de cette direction qui peut imposer un sens, donc une polarité unique, à la couche épitaxiale. Dans le cas contraire, on s'attend à observer une polarité multiple. Notons que ceci s'applique à des surfaces nominales. Une désorientation du substrat peut entraîner une brisure de la symétrie et permettre d'imposer une polarité unique.

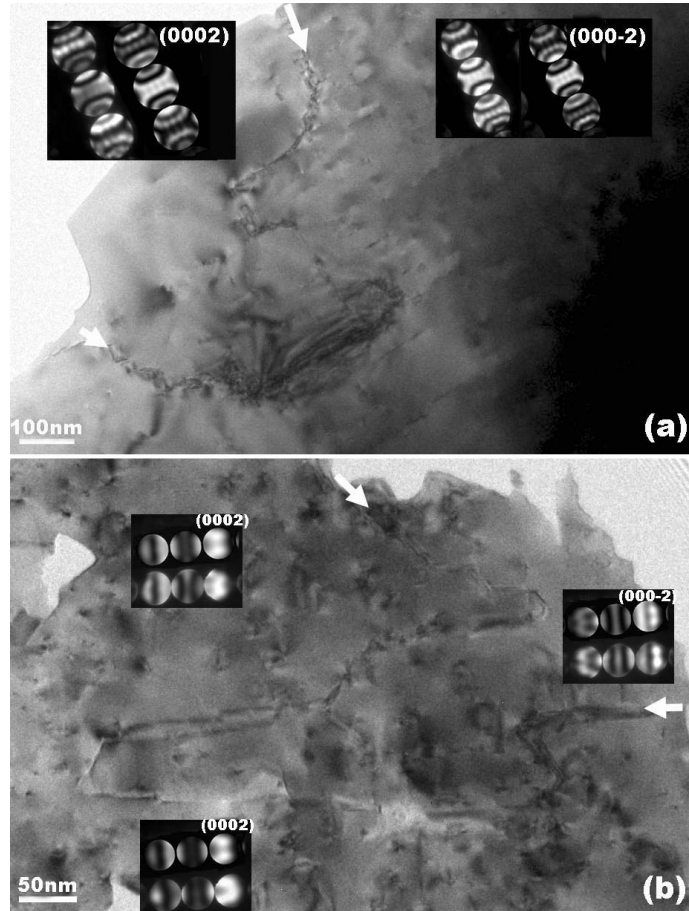
Considérons d'abord l'orientation M du saphir. La figure II-6 (a) est une représentation en section transverse le long de l'axe de zone $[0001]$ du saphir plan M. La direction c de la couche wurtzite est dans le plan de la figure. Le crochet montre le plan de surface c'est-à-dire le plan contenant les atomes avec des liaisons pendantes. La figure II-6 (b) montre ce plan vu du dessus. Un centre d'inversion est présent dans cette surface et la direction $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$ est donc non-polaire. On peut donc s'attendre à la présence d'une polarité multiple dans les couches de III-N et ZnO déposées sur saphir M.

Figure II-6 : représentation du saphir M en section (axe de zone $[0001]$) (a) et vue du dessus (b). Les cercles violets représentent les atomes d'Al et les cercles rouges les atomes d'O. La croix dans (b) montre le centre d'inversion. La direction c des couches wurtzites est indiquée.



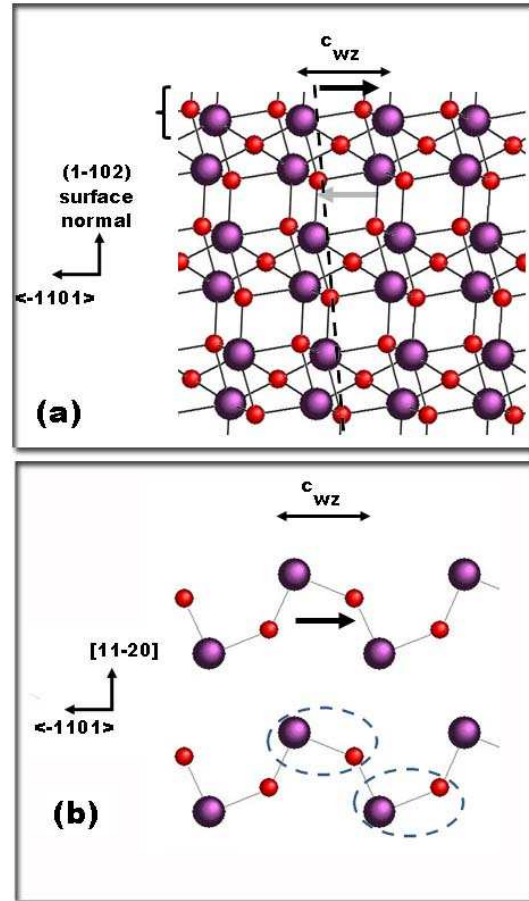
La figure II-7 montre des images en vue plane (axe de zone $[1\bar{1}00]$) des couches de GaN EPVH (figure II-7(a)) et ZnO EJM (figure II-7(b)). Dans ces 2 cas, on observe, en plus des terminaisons des dislocations traversantes, des domaines dont les parois sont indiquées par les flèches blanches. On a réalisé des CBED à l'intérieur et à l'extérieur de ces domaines (inserts dans la figure II-7). La comparaison des CBED simulées et expérimentales montrent que ces domaines sont des domaines d'inversion c'est à dire que la polarité est multiple dans les couches wurtzites non-polaires déposées sur saphir M.

Figure II-7 : images en vue plane (axe de zone $[1\bar{1}00]$) de couche orientées M de GaN (a) et de ZnO (b). Les flèches blanches montrent les parois de domaines. Les inserts montrent les CBED simulées (à droite en (a) et en haut en (b)) et expérimentales. Les épaisseurs des objets sont 110nm (a) et 40 nm (b).



La figure II-8 (a) est une représentation en section (axe de zone $[11\bar{2}0]$) du saphir orienté R. La direction c de la couche wurtzite est dans le plan de la figure. La structure du saphir se construit le long de la direction perpendiculaire aux plans $(1\bar{1}02)$ comme un empilement de couches atomiques denses, ces couches n'étant reliées que par une seule liaison par atome. On peut supposer que la surface stable est celle minimisant le nombre de liaisons pendantes. Dans cette hypothèse, le crochet montre le plan de surface c'est-à-dire le plan contenant les atomes avec des liaisons pendantes. Ce plan de surface est vu du dessus dans la figure II-8 (b). Il n'y a pas d'éléments de symétrie reliant les 2 extrémités de la direction de surface $\langle\bar{1}101\rangle$, cette direction est donc polaire. Une polarité unique peut donc être attendue pour les couches wurtzites déposées sur saphir R. On voit sur la figure II-8 que 2 liaisons anions-cations (entourés par une ligne pointillée) sont presque parallèles à la direction $\langle\bar{1}101\rangle$. On peut définir un sens positif sur cette direction comme étant la projection de ces liaisons anions-cations. Ce sens de référence est indiqué par une flèche noire.

Figure II-8 : représentation du saphir R en section (axe de zone $[11\bar{2}0]$) (a) et vue du dessus (b). Les cercles violets représentent les atomes d'Al et les cercles rouges les atomes d'O. La flèche noire indique le sens de référence définit le long de la direction $\langle\bar{1}101\rangle$. La direction c des couches wurtzites est indiquée. La ligne pointillée est parallèle aux plans $(\bar{1}104)$ (a). Les pointillés bleus (b) indiquent les liaisons cations-anions presque parallèles à la direction $\langle\bar{1}101\rangle$.



Ce sens de référence fait un angle aigu avec les plans $(\bar{1}104)$ (ligne pointillée dans la figure II-8 (a)) qui sont légèrement inclinés par rapport à la surface. On peut donc déterminer le sens de référence en utilisant la SAED comme montré dans la figure II-9(a) pour une couche de ZnO EJM. Les figures II-9(b) à II-9 (e) montrent des exemples de CBED simulées (haut) et expérimentales (bas) pour le ZnO (b,c) et le GaN EPVOM (d,e). Plusieurs dizaines de CBED ont été réalisées et on peut conclure que la polarité dans le plan est unique à la fois pour le ZnO et le GaN. Néanmoins, on observe que la direction $+c$ du ZnO est parallèle au sens de référence dans le saphir alors qu'elle est antiparallèle pour le GaN.

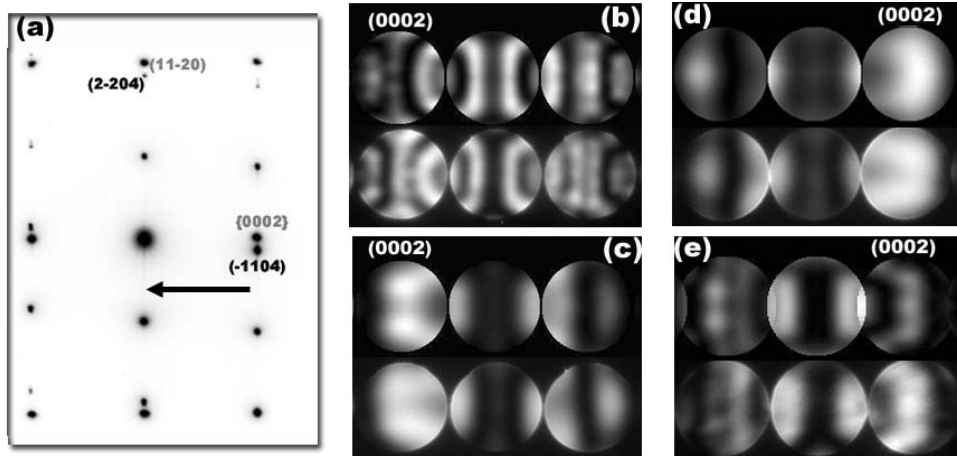


Figure II-9 : SAED d'une couche de ZnO sur saphir plan R en axe de zone $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$ ($[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$) (a). Les taches du saphir sont indexées en noire, celles du ZnO en gris. Le sens de référence dans le saphir est représenté par la flèche noire. CBED simulées (haut) et expérimentales (bas) pour le ZnO (b, c) et le GaN (d, e). Les épaisseurs des objets sont 83 nm (b), 40 nm (c), 32 nm (d) et 50 nm (e).

Ce résultat peut être relié aux différents traitements de surface du substrat : dans le cas de la croissance EPVOM de GaN, la surface du saphir est exposée, au moins non-intentionnellement, à un flux de NH_3 alors que, dans le cas de la croissance EJM du ZnO, le saphir est exposé à un flux d'O. Il a déjà été montré, dans le cas de la croissance EPVOM de GaN sur saphir orienté C que l'exposition de la surface à un flux de NH_3 conduit, par transformation chimique du saphir, à la formation d'une couche d'un oxynitride de structure wurtzite^{37,38}. Des liaisons cations-anions presque parallèles à la direction $\langle \bar{1}101 \rangle$ existent à la fois aux surfaces supérieure et inférieure des couches atomiques denses qui constituent la structure du saphir perpendiculairement aux plans $(1\bar{1}02)$. Les projections de ces liaisons sur la direction $\langle \bar{1}101 \rangle$ sont antiparallèles entre couches successives (flèches noires et grises dans la figure II-8 (a)). Notre hypothèse est qu'une transformation chimique du saphir en une couche de nitruration wurtzite respecterait cette configuration antiparallèle qui pourrait s'étendre dans la couche de GaN. Par contre, un traitement O préserve la structure du saphir et on observe une configuration parallèle qui est celle existant dans la structure wurtzite. On peut noter qu'il a été démontré que l'étape de nitruration a une importance primordiale sur la qualité des films non-polaires de GaN³⁹.

Nous avons donc déterminé un critère sur la symétrie de la surface du substrat qui permet de prévoir si la polarité dans le plan des couches nonpolaires sera unique : si la direction de surface du substrat parallèle à l'axe c est polaire, on peut avoir une polarité unique alors que si cette direction est non-polaire, une polarité multiple est attendue. Ce critère a été vérifié pour les substrats saphir mais peut certainement être étendu à tout autre substrat. L'utilisation de substrats désorientés, qui permettent une brisure de la symétrie de la surface, peut être une solution pour obtenir une polarité unique notamment dans le cas de l'utilisation de saphir M.

Dans le cas d'une polarité unique sur saphir R, nous avons montré que les polarités absolues dans le plan par rapport à une référence définie sur la surface du substrat sont opposées pour le GaN et le ZnO. Nous avons proposé une explication liée à l'effet de la nitruration du saphir dans le cas de la croissance de GaN. Cette propriété pourrait être mise à profit pour la fabrication de structures à polarité périodique GaN ou ZnO en alternant des régions avec une couche de nucléation ZnO (respectivement GaN) et sans couche de nucléation.

II-2 caractérisation de la microstructure des couches non-polaires

La croissance hétéroépitaxiale génère des défauts cristallins. Comme il a été rappelé dans l'introduction, ceci a été et est encore le principal frein au développement des dispositifs basés sur les III-N orientés C. Les défauts majoritaires sont, dans ce cas, des dislocations parfaites. Ces défauts se retrouvent également dans les couches de ZnO C. Le même problème va se rencontrer dans le cas des couches non-polaires hétéroépitaxiées. Ce chapitre est dédié à la caractérisation des défauts cristallins pour les III-N déposés sur 6H-SiC et pour les III-N et le ZnO déposés sur saphir R. Les défauts observés dans les couches de GaN et de ZnO orientées M sur saphir M qui sont similaires à ceux existant dans les couches sur saphir R ne seront pas décrits.

II-2-1 microstructure d'AlN et GaN sur 6H-SiC

Le 6H-SiC, avec une structure proche de celle de la wurtzite et de faibles différences de paramètre de maille avec les III-N, apparaît comme un substrat prometteur pour la croissance de ces matériaux. La figure II-10 (a) montre la microstructure typique d'une couche d'AlN non-polaire déposée sur 6H-SiC en vue plane (axe de zone $[11\bar{2}0]$). La structure est majoritairement 2H (wurtzite) mais on observe une grande densité de défauts plans basaux (DPB). Ces défauts sont soit des fautes d'empilement basales (BSF) soit des inclusions de

structure 6H d'épaisseur nanométrique. On peut ici remarquer que les fautes d'empilement I_1 (empilement ABABCBCB) et E (empilement ABABCABAB) de la structure wurtzite peuvent être vues comme des inclusions d'un empilement partiel de la structure 6H : les fautes I_1 et E correspondent à $1/2$ et $4/6$ de l'empilement 6H. On peut aussi construire une faute I_2 de la wurtzite (empilement ABABCACA) en alternant des parties d'empilement 2H et 6H. L'origine de ces défauts peut être expliquée en étudiant l'interface entre le substrat SiC et la couche d'AlN. Dans l'axe de zone $[1\bar{1}00]$, qui correspond à une observation en section transverse parallèle aux plans basaux (0001), les DPB ne sont pas observables, donc les observations ont été menées en axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ incliné de 30° par rapport au plan de l'interface (voir la figure II-2). Dans la figure II-10(b), on observe donc 3 régions : le substrat SiC, une zone correspondant à la superposition du SiC et de la couche d'AlN et la couche d'AlN. On voit clairement que la couche d'AlN reproduit localement l'empilement 6H du SiC ce qui explique la grande densité de DPB dans l'AlN. La structure de l'AlN est toutefois majoritairement 2H, ce qui implique que des dislocations partielles ont été introduites dans l'interface pour passer d'un empilement 6H dans le substrat à un empilement 2H dans la couche d'AlN. Dans les images à plus faible grandissement, on voit que ces DPB s'étendent jusqu'à la surface des films sans diminution notable de leur densité. La densité de DPB mesurée est de $1.3 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$. Ces DPB sont reliés au cristal non-fauté par des dislocations partielles (PD). La densité de ces PD est de $1.4 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, ce qui conduit à une largeur moyenne des BPD de $4,5 \mu\text{m}$.

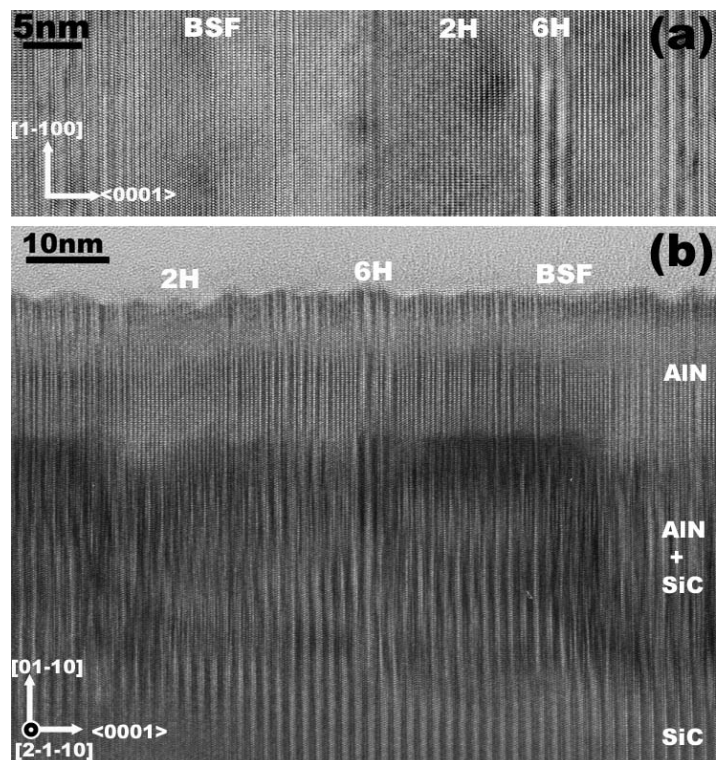


Figure II-10 : (a) vue plane (axe de zone $[1\bar{1}\bar{2}0]$) d'une couche d'AlN déposée sur 6H-SiC. (b) vue selon l'axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

On observe les mêmes défauts dans les couches de GaN (figure II-11). La densité de DPB est dans ce cas d'environ $2 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$ et la densité de PD d'environ 10^{11}cm^{-2} , la largeur moyenne des DPB étant de 100nm. La large différence de largeur de DPB entre les couches d'AlN et de GaN peut s'expliquer par la différence de mode de croissance : la croissance de l'AlN est bidimensionnelle alors que celle du GaN est tridimensionnelle⁴⁰.

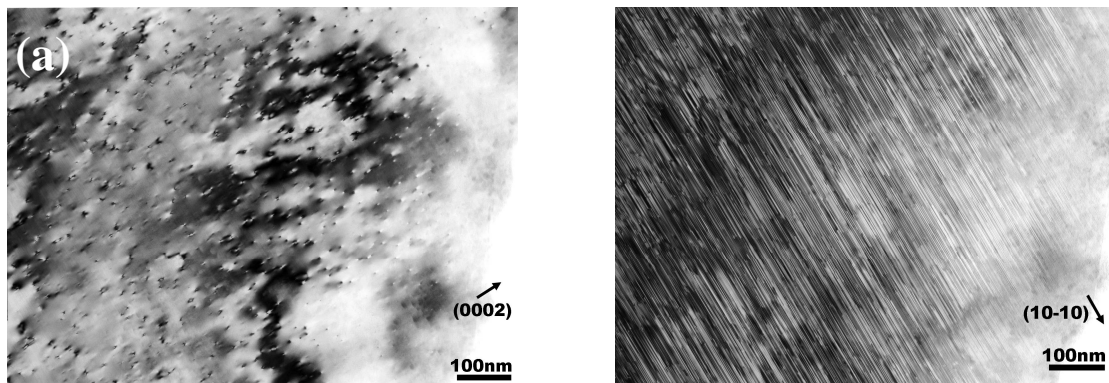


Figure II-11 : Images en vue-plane d'un film de GaN sur SiC 6H ; (a) champ clair (0002), les DPB sont hors-contraste, on n'observe que les PD. (d) champ clair (10 $\bar{1}$ 0), les BPD et les PD sont en contraste.

Les observations que nous avons menées peuvent être étendues à la croissance de wurtzite nonpolaire sur les autres substrats de SiC nonpolaires (orientation M ou autre polytype). D'un côté, les films hétéroépitaxiés tendent à reproduire la structure du substrat (6H ou 4H pour le SiC). D'un autre côté, les matériaux considérés ont comme structure stable la wurtzite 2H. Comme nous l'avons montré, les films majoritairement 2H contiennent de fortes densité de DPB et ceci semble être indépendant de la technique de croissance⁴¹. Des études sont menées pour épitaxier des films III-N dans des structures 6H⁴² ou 4H⁴³ mais ces films, même après optimisation des conditions de croissance, contiennent toujours de fortes densités de DBP⁴⁴. La présence de DPB apparaît donc intrinsèque à la croissance de films de wurtzite sur les substrats 6H-SiC et 4H-SiC. Par contre, les faibles différences de paramètres de maille permettent d'obtenir des couches de III-N, et particulièrement d'AlN, très lisses et donc adaptés à la croissance de puits et boîtes quantiques³⁰ et à l'étude de leurs propriétés physiques⁴⁵.

II-2-2 microstructure des couches GaN et ZnO déposées sur saphir plan R

Le saphir, qui est le substrat le plus utilisé, apparaît pourtant à priori comme peu adapté à l'hétéroépitaxie de couches de III-N et d'alliages à base de ZnO. Les différences sont à la fois de nature chimique et cristallographique. Le saphir (Al_2O_3) ne partage au mieux qu'un élément chimique avec les matériaux étudiés (Al avec AlN ou O avec ZnO). La structure cristallographique est également différente. Dans le cas de la croissance plan C, la structure de la surface du saphir est hexagonale et peut donc faciliter l'obtention de couches de bonne qualité. Dans le cas de la croissance sur saphir R, même si on a vu dans le chapitre précédent des similitudes entre la structure des surfaces R du saphir et A des matériaux wurtzite, elles restent très différentes. Les paramètres de maille sont également très différents (voir tableau II-1). Pour ces calculs, les relations d'épitaxie ont été prises en compte⁴⁶. On remarque l'anisotropie des différences de distances interatomiques le long de l'axe c du film wurtzite et perpendiculaire à cette direction. Ces différences sont grandes, particulièrement dans le cas du GaN et du ZnO.

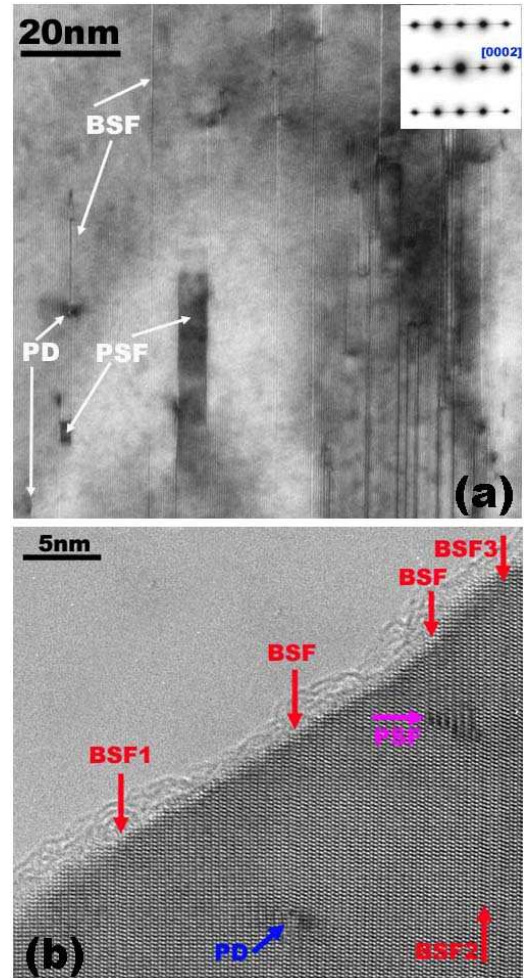
	saphir	AlN	GaN	ZnO
a (nm)	0.4756	0.311	0.3189	0.32495
c (nm)	1.2989	0.498	0.5185	0.5206
$d(\bar{1}104)/\cos 5.9$ (nm)	0.2564			
$d(11\bar{2}0)$ (nm)	0.2378			
d (0002) (nm)		0.249	0.2592	0.2603
d ($10\bar{1}0$) (nm)		0.2694	0.272	0.2814
f c (%)		-2.8	1.2	1.5
f \perp c (%)		13.1	16.1	18.3

Tableau II-1 : paramètres de maille, distances interatomiques et désaccords de distances interatomiques relatives (parallèlement et perpendiculairement à l'axe c des couches wurtzites) pour l'hétéroépitaxie d'AlN, de GaN et de ZnO sur saphir plan R. Les désaccords relatifs f sont égaux à : $f = (d_{wz} - d_{sap}) / d_{sap}$.

Les différents types de défauts cristallins présents dans les couches de GaN et ZnO orientées A déposés sur saphir R sont observables sur la figure II-12 qui est une image en vue-plane (axe de zone $[11\bar{2}0]$) d'une couche de GaN EPVOM. On observe 3 types de défauts : des fautes d'empilement dans le plan de base (0002) (BSF) qui sont, soit terminées par des

dislocations partielles (PD), soit reliées à une autre BSF par des fautes d'empilement inclinées situées dans des plans prismatiques $\{11\bar{2}0\}$ (PSF). La très forte densité de BSF se traduit sur la SAED montrée en insert par la présence de lignes diffuses parallèle à la direction $[0002]$. On n'observe pas de dislocations parfaites, ce qui signifie que, si elles existent, leur densité est très faible par rapport aux défauts présents dans cette figure. Notons que les mêmes défauts sont présents dans les couches de ZnO à l'exception des PSF que l'on n'observe que dans les III-N.

Figure II-12 : images en vue-plane d'une couche de GaN A déposée sur saphir R : faible grandissement (a) et haute résolution (b). L'insert dans (a) montre la SAED de la même zone.



Le tableau II-2 décrit les différentes fautes d'empilement basales (avec les PD liées) qui existent dans la structure wurzite⁴⁷ et les règles d'extinction qui permettent de les caractériser en imagerie en champ sombre. On peut également caractériser les BSF en imagerie haute résolution. La figure II-13 est ainsi une image haute résolution de la faute appelée BSF1 de la

figure II-12. L'insert montre une image simulée d'une BSF de type I_1 qui reproduit le contraste expérimental observé.

	I_1		I_2		E	
empilement	AaBbAaBbCcBbCc		AaBbAaBbCcAaCc		AaBbCcAaBbAa	
Vecteur déplacement / Burger	$1/6\langle 20-23 \rangle$		$1/3\langle 10-10 \rangle$		$1/2\langle 0001 \rangle$	
	BSF	PD	BSF	PD	BSF	PD
$g = (0002)$	éteint	contraste	éteint	éteint	éteint	contraste
$g = (10\bar{1}0)$	contraste	contraste	contraste	contraste	éteint	éteint

Tableau II-2 : empilements atomiques pour les différentes BSF et vecteurs de déplacement (Burger) des BSF (PD) de la structure wurtzite. Les règles d'extinction en contraste de diffraction sont également indiquées.

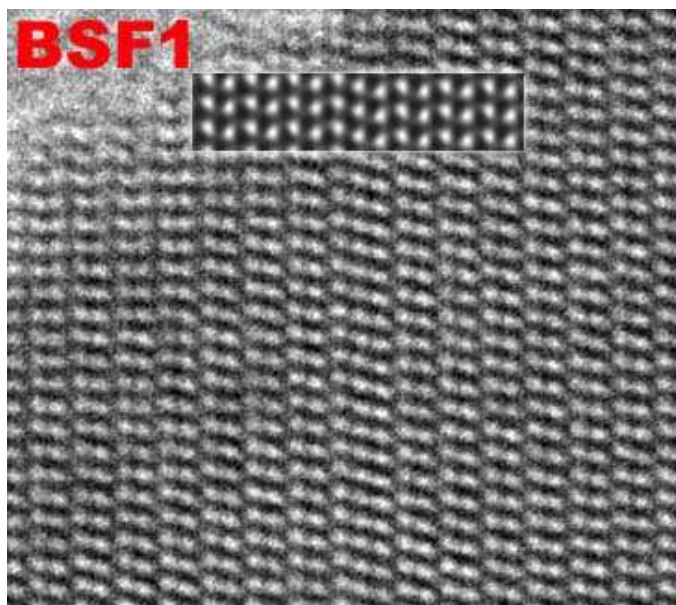


Figure II-13 : image haute résolution fort grandissement de la BSF1 de la figure II-12 (b).

La figure II-14 montre 2 champs sombres en vue plane d'une couche de ZnO A. Les BSF sont éteintes dans le champ sombre (0002) et en contraste pour le champ sombre (10 $\bar{1}$ 0) alors que les PD sont en contraste pour les 2 champs sombres. En se référant au tableau II-3, on voit que les BSF sont de type I₁. Toutes les BSF observées sont de type I₁ dans les III-N et le ZnO.

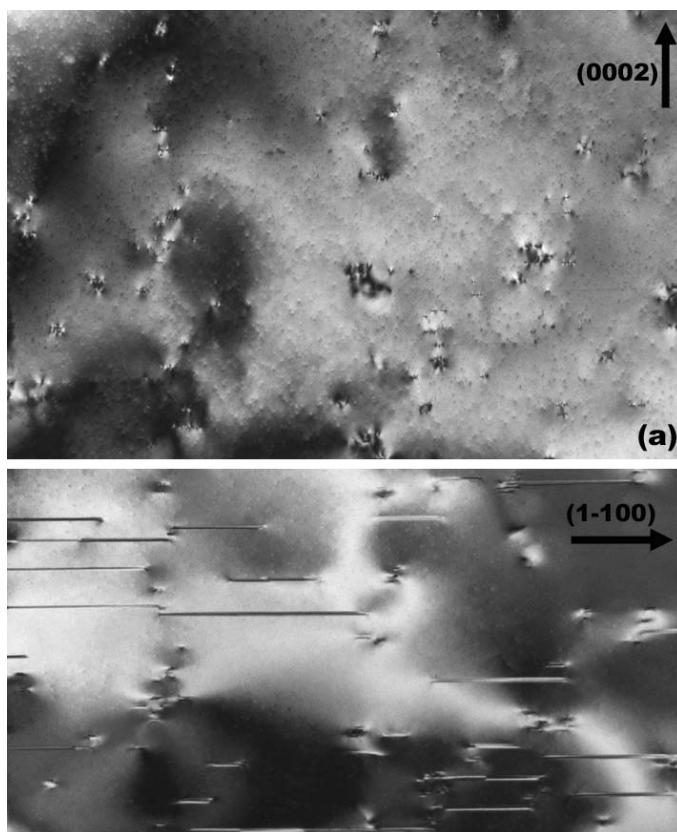


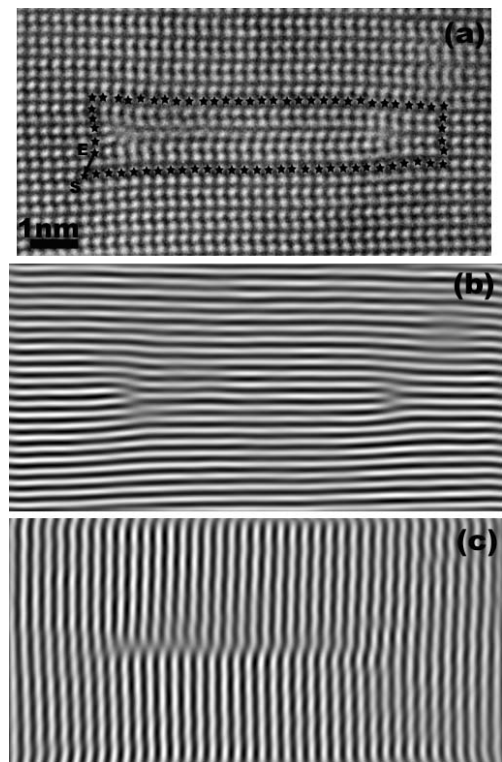
Figure II-14 : images en champ sombre vue plane d'une couche de ZnO A sur saphir R.

En utilisant l'imagerie en champ sombre, nous avons caractérisé les PSF présentes dans les couches de GaN comme ayant un vecteur déplacement de type $1/2\langle 10\bar{1}1 \rangle$ ⁴⁸.

La figure II-15 montre une BSF de taille suffisamment faible pour qu'on puisse observer une résolution du réseau sur toute la zone contenant la BSF. Le circuit de Burger tracé sur la figure II-15(a) montre que l'ensemble BSF-PD correspond à une dislocation parfaite $a+c$ (vecteur de Burger $1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$) dissociée. Ceci est confirmé dans les images filtrées (figure II-15 (b) et II-15(c)) qui montrent que cet ensemble correspond à l'introduction de 2 plans

(0002) et d'un plan $(10\bar{1}0)$ supplémentaires⁴⁹. On peut également voir que cet ensemble BSF-PD introduit une désorientation des plans (0002) et $(10\bar{1}0)$.

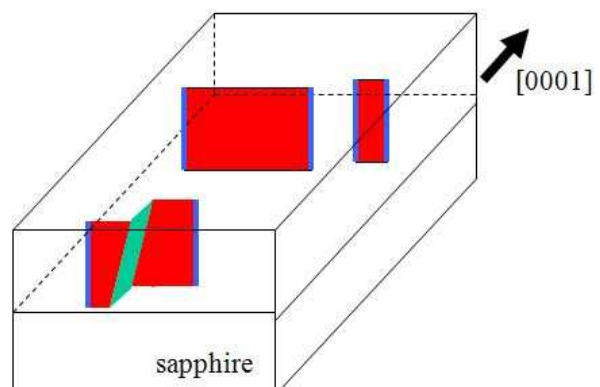
Figure II-15 : image haute résolution en vue plane d'une BSF de faible taille (a). Images filtrées en utilisant les taches (0002) (b) et $(10\bar{1}0)$ (c).



Des observations de nombreux ensembles BSF-PD, à la fois dans des couches de ZnO et de GaN, montrent que plusieurs configurations existent : dislocations a ou a+c dissociées, ou BSF sans caractère de dislocation dissociée. Dans ce dernier cas, la somme des vecteurs de Burger des PD est nulle.

En conclusion, la microstructure des films déposés sur saphir plan R est schématisée dans la figure II-16. Les BSF (en rouge) sont verticales et soit se terminent par des PD (en bleu), soit sont reliées à d'autres BSF par des fautes d'empilement prismatiques (PSF, en vert).

Figure II-16 : représentation schématique de la microstructure des couches de matériau wurtzite épitaxiés sur saphir plan R.



Les densités de défauts mesurées sont présentées dans le tableau II-3 suivant. On remarque que les films de ZnO sont légèrement de meilleure qualité avec moins de BSF et de PD et aucune PSF observée.

		densité	Distance moyenne	Largeur moyenne
GaN	BSF	$4 \times 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$	10-25 nm	20- 100 nm
	PD	$9 \times 10^{10} - 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$		
	PSF	$1 - 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$		
ZnO	BSF	$1 - 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	50- 100nm	15-50 nm
	PD	$4 - 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$		
	PSF	-		

Tableau II-3 : densités des défauts dans les couches de GaN et ZnO déposées sur saphir R. Les distances moyennes entre BSF le long de la direction c ainsi que l'extension latérale dans les plans c (largeur) des BSF sont indiquées.

II-2-3 discussion sur l'origine des BSF

Que ce soit pour les III-N ou le ZnO, les BSF et les défauts reliés à ces BSF sont les défauts majoritaires dans les couches non-polaires hétéroépitaxiées et ceci quel que soit le substrat. L'existence de fortes densités de BSF a été rapportée pour le saphir R mais également pour des substrats comme LiAlO_2 ⁵⁰ ou LiTaO_3 ⁵¹. Ils sont également les défauts majoritaires dans les couches de ZnO et de GaN orientées M sur saphir M étudiées au cours de ce travail⁵². Dans le chapitre II-2-1, nous avons discuté l'origine de ces défauts dans le cas des substrats SiC dont la structure ne diffère de celle de la wurzite 2H que par l'empilement des plans basaux hexagonaux. La compréhension des mécanismes de formation de ces défauts pour les substrats dont la structure est très différente de celle de la wurzite pourrait permettre de contrôler cette formation et donc de diminuer leurs densités. Nous allons donc dans ce chapitre discuter différents mécanismes de formation possibles.

Les différents types de BSF existant dans la structure wurzite ont été décrits dans le chapitre précédent. Toutes les BSF observées que ce soit dans le GaN ou le ZnO sont de type I_1 . Les résultats des calculs sur les énergies de fautes d'empilement présentées dans le tableau II- 4

montrent que les fautes I_1 , qui correspondent à l'insertion d'un seul empilement cubique (2 et 3 empilements cubiques pour les fautes I_2 et E) dans la structure wurtzite, sont les plus stables et ont une très faible énergie de formation. Ces résultats proviennent de la référence⁵³ pour le ZnO et de la référence⁵⁴ pour le GaN, l'AlN et l'InN.

	I_1	I_2	E
ZnO	15	31	47
GaN	10	24	38
AlN	49	103	150
InN	19	44	65

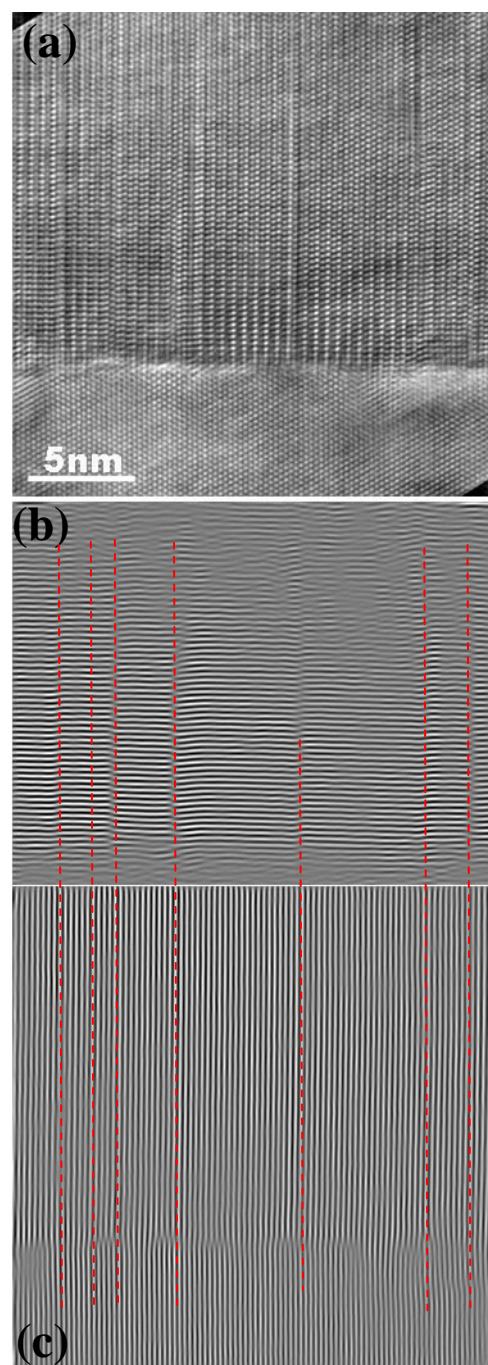
Tableau II-4 : énergies de fautes d'empilement calculées (en meV/ surface de maille élémentaire).

Les BSF de type I_1 sont, d'après la littérature, soit des fautes de croissance, soit proviennent de la percolation de boucles de lacunes⁴⁷. Les fautes de croissance se forment quand des adatoms sur la surface de croissance se fixent dans un mauvais site (un site C dans un empilement ABAB). Si la longueur de diffusion des adatoms est suffisamment grande, la probabilité de formation de ces fautes de croissance est faible. Quand les matériaux étudiés croissent selon la direction c, on n'observe que très rarement des BSF et ce uniquement pour des conditions de croissance spéciales (GaN basse température, la faible température diminuant les longueurs de diffusion des adatoms). Les conditions de croissance étant similaires pour les orientations C et A, on peut raisonnablement exclure ce mécanisme. Avec ces conditions de croissance similaires, les densités de lacunes doivent aussi être proches quelque soit l'orientation et on peut donc également raisonnablement exclure un mécanisme lié uniquement à la présence de lacunes.

On a vu précédemment que certaines des fautes I_1 observées correspondent à des dislocations parfaites a ou a+c dissociées. Le mécanisme de formation de fautes I_1 par dissociation de dislocation parfaite n'est pas attendu. En effet, les PD bordant les fautes I_1 (vecteur de Burger $1/6\langle 20\bar{2}3 \rangle$) ont une composante perpendiculaire au plan des BSF et une telle dissociation nécessite une montée des PD ce qui est énergétiquement peu favorable. La seule force motrice qui pourrait favoriser une telle dissociation est la contrainte épitaxiale. Les ensembles BSF-PD dissociées devraient dans cette hypothèse aider la relaxation de la contrainte liée aux différences de paramètres de maille.

Il est très souvent évoqué que les défauts rencontrés dans des couches hétéroépitaxiées sont dus aux désaccords paramétriques. Cette origine a été proposée également pour les BSF dans les films nonpolaires⁵⁵. Un changement local d'empilement ne change pas de façon significative les distances interplanaires, donc l'existence d'une faute d'empilement en elle-même n'a pas d'effet sur la contrainte épitaxiale. Par contre, les BSF sont terminées, dans l'interface avec le substrat, par des PD qui peuvent avoir un effet sur la relaxation des contraintes. La question qui se pose est donc : y-a-t-il un lien entre les BSF et les PD qui les terminent et les dislocations de rattrapage de paramètres (« misfit dislocations » (MD)) qu'on observe dans l'interface^{46,56} ? Les distances entre BSF et entre MD étant du même ordre de grandeur, cette question semble pertinente. Les BSF ne sont pas en contraste dans l'axe de zone $[1\bar{1}00]$ (voir chapitre II-2- 1) et dans l'axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$, l'existence d'une zone de superposition de la couche et du substrat rend difficile la mise en évidence des MD. Les films de ZnO et de GaN orientés M ($1\bar{1}00$) dont les relations d'épitaxie ont été étudiés au chapitre II-1-3, contiennent également de fortes densités de BSF ($[BSF] = 4-5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; $[PD] = 9 \times 10^9 - 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour le GaN HVPE par exemple)⁵². Pour cette orientation de croissance, on peut simultanément observer les BSF et les MD dans l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. La figure II-17 (a) est une image haute résolution de l'interface entre le GaN HVPE plan M et le saphir plan M en axe de zone $[11\bar{2}0]$. En utilisant différents filtrages de Fourier de cette image on peut mettre en évidence les BSF (figure II-17(b)) ou les MD (figure II-17(c)). On voit qu'il n'y a pas de concordance spatiale entre les BSF et les MD. On peut donc en conclure que l'existence des BSF n'est pas directement liée à un processus de relaxation des contraintes liées à l'épitaxie. Cette conclusion peut sans doute être étendue aux autres orientations nonpolaires des films de matériaux wurtzite et aux autres substrats. Le processus de formation des fautes I_1 par dissociation de dislocations parfaites par montée des PD aidée par la contrainte peut donc aussi être écarté.

Figure II-17 : (a) image haute résolution de l'interface GaN plan M/saphir plan M en axe de zone $[11\bar{2}0]$; (b) filtrage de Fourier de (a) en utilisant la tache $(1\bar{1}00)_{\text{GaN}}$, les BSF sont visibles; (c) filtrage de Fourier de (a) en utilisant les taches $(0001)_{\text{GaN}}$ et $(11\bar{2}0)_{\text{sap}}$, les MD sont visibles. Les lignes pointillées rouge montrent les positions des BSF.



Une autre hypothèse sur le mécanisme de formation des BSF serait qu'elles se formeraient à la coalescence d'îlots de croissance dont les empilements des plans compacts seraient déphasés⁵⁷, une désorientation entre ces îlots de croissance expliquant le caractère de dislocation dissociée des ensembles BSF-PD⁴⁹. Des études ont été menées sur des couches non-coalescées de GaN⁵⁸. Les îlots de GaN contenaient déjà des BSF mais il ne s'agissait pas des premiers stades de la nucléation, les îlots ayant des tailles de plusieurs centaines de nanomètres. Nous avons donc étudié des dépôts de ZnO sur saphir R très courts, avant la

formation d'un film continu. Les images présentées dans la suite correspondent à un dépôt d'environ 1 minute. La hauteur de ces îlots est inférieure à 5 nm. Les images présentées seront des vues planes (axe de zone $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$) dans lesquelles on peut distinguer à la fois les BSF et les îlots de croissance.

Dans l'image en mode haute résolution (figure II-18), on voit les îlots de croissance qui ne sont pas encore coalescés. On observe sur cette image des franges de moirés dues à la superposition des plans $(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ et $(11\bar{2}0)_{\text{sap}}$. La période moyenne mesurée de ces franges est de 1.53nm. La période théorique correspondant à une relaxation totale est de :

$$D = \frac{d(11\bar{2}0)_{\text{sap}} \times d(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}}{d(11\bar{2}0)_{\text{sap}} - d(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}} = 1.535\text{nm}$$

On a donc, dès les premiers stades de la croissance, une relaxation totale de la contrainte épitaxiale avec la présence de MD. Cette relaxation totale a été observée pour des couches plus épaisses⁵⁶.

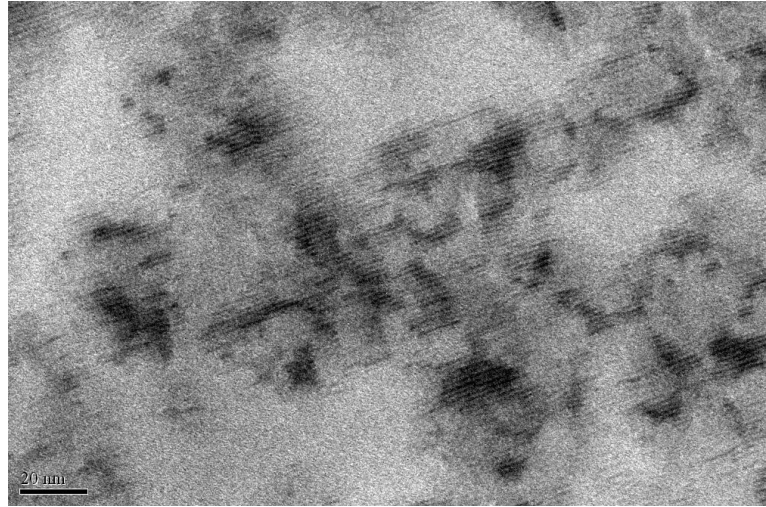


Figure II-18 : image haute résolution d'un dépôt de 1 minute de ZnO sur saphir plan R.

A partir d'une image haute résolution telle que celle présentée dans la figure II-19 (a), on peut étudier la présence de BSF et également l'accord entre les empilements entre différents îlots. La figure II-19 (b) est la transformée de Fourier de l'image en II-19 (a). Une faute d'empilement de type I_1 entraîne une translation de $\frac{1}{2}$ de la distance interplanaire des plans

($1\bar{1}00$) (mis en évidence dans la figure II-17(b) par filtrage de Fourier, par exemple). On voit dans la figure II-19 (b) qu'on n'a pas de BSF dans aucun des 2 îlots de la figure II-19 (a), par contre la ligne rouge permet de mettre en évidence une translation compatible avec une faute I_1 entre les 2 îlots non-coalescés. L'étude menée sur une dizaine d'images n'a montré la présence de BSF que dans un unique cas. Même si l'observation d'une translation entre îlots peut être due à des problèmes liés à l'imagerie haute résolution (variation de l'épaisseur de l'objet entre 2 îlots par exemple), l'hypothèse proposée sur la formation des BSF est plausible: les îlots de croissance initiaux (d'une taille de quelques dizaines de nanomètres maximum) sont exempts de défauts, les défauts se créant à la coalescence de ces îlots. Les défauts créés sont des BSF si les empilements des plans compacts entre les 2 îlots sont déphasés et des dislocations parfaites si les îlots sont désorientés, la conjonction des 2 effets conduisant à la présence de dislocations parfaites dissociées. Les observations que nous avons faites concernent des couches de ZnO sur saphir R. Mais ce mécanisme de formation des BSF peut certainement s'appliquer au GaN et aux autres substrats très désaccordés par rapport à la structure wurtzite. Dans cette hypothèse, la densité de BSF finale dépend principalement de la taille des îlots initiaux de croissance.

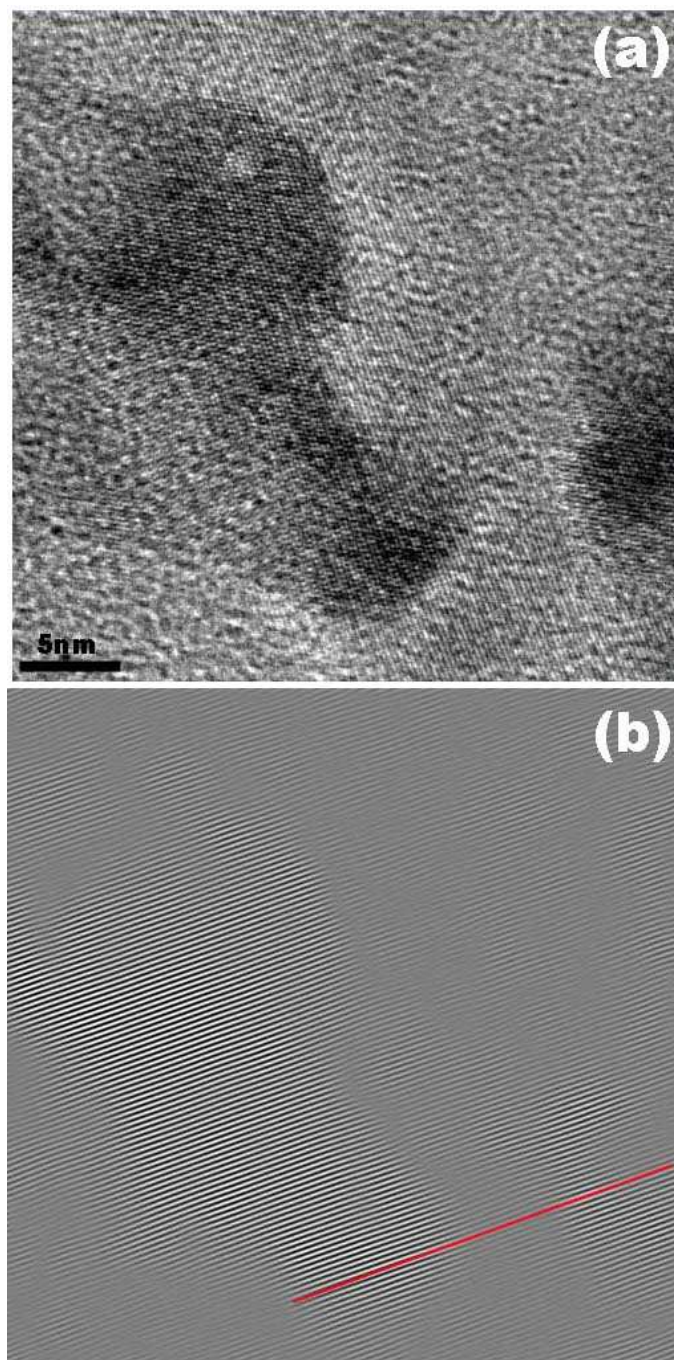


Figure II-19 : (a) image haute résolution en vue plane d'un dépôt de 1 minute de ZnO sur saphir plan R ; (b) transformée de Fourier inverse en sélectionnant uniquement la tache $(1\bar{1}00)$.

III Hétéroépitaxie de films semi-polaires III-N

Ce chapitre est consacré à l'étude des films hétéroépitaxiés de III-N semi-polaires. Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction générale, l'utilisation d'orientations semi-polaires permet de diminuer voire de supprimer l'effet des champs électriques internes sur les propriétés des nanostructures. Cette approche reste limitée aux matériaux III-N.

On peut trouver plusieurs intérêts à l'utilisation d'orientations semi-polaires en plus du fait de pouvoir comparer, dans l'approche hétéroépitaxiale, les qualités cristallines des films semi- et non-polaire.:

- Dans l'approche homoépitaxiale, les substrats semi-polaires obtenus à partir de couches autosupportées orientées C sont de taille supérieure à celle des substrats non-polaires (angle de coupe incliné par rapport à la normale aux plans C).
- En termes d'application optoélectronique, il a été montré qu'il est possible d'obtenir des puits quantiques $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{N}$ à plus forte concentration en In en utilisant des orientations semi-polaires^{59,60} Ceci devrait permettre de développer des dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans des gammes de longueur d'onde allant jusqu'au jaune.

Les études que nous avons menées ont été consacrées aux couches épitaxiées sur substrat saphir plan M.

III-1 relations d'épitaxie

Plusieurs types d'orientations ont été reportées sur saphir plan M. Nous avons déjà parlé des couches non-polaires plan M dans le chapitre II-1-3. T.J. Baker et al.²² ont obtenu, par EPVH, une orientation semi-polaire $(10\bar{1}3)$ en utilisant une nitruration du saphir à haute température et une orientation semi-polaire $(11\bar{2}2)$ en utilisant une nitruration à basse température. Nous avons étudié une série de couches fabriquées par EPVH à l'EPFL de Lausanne avec des conditions de croissance différentes conduisant à des orientations cristallines différentes. Les

différences dans les conditions de croissance sont présentées dans le tableau III-1 (les orientations ont été déterminées par DRX).

échantillon	Orientation (DRX)	Nettoyage sous H ₂	Nitruration à 600°C	Nitruration à 900°C	Couche de nucléation 600°C
A	(1 $\bar{1}$ 00)	x	x		x
B	(1013)	x		x	x
C	(11 $\bar{2}$ 2)	Montée à la température de croissance sous H ₂ + NH ₃			

Tableau III-1 : paramètres de croissance permettant d’obtenir les différentes orientations de GaN sur saphir plan M par EPVH.

Pour l’échantillon d’orientation(11 $\bar{2}$ 2), la montée jusqu’à la température de croissance s’est faite sous un mélange H₂ et NH₃. La température de croissance est la même pour les 3 échantillons (1050°C).

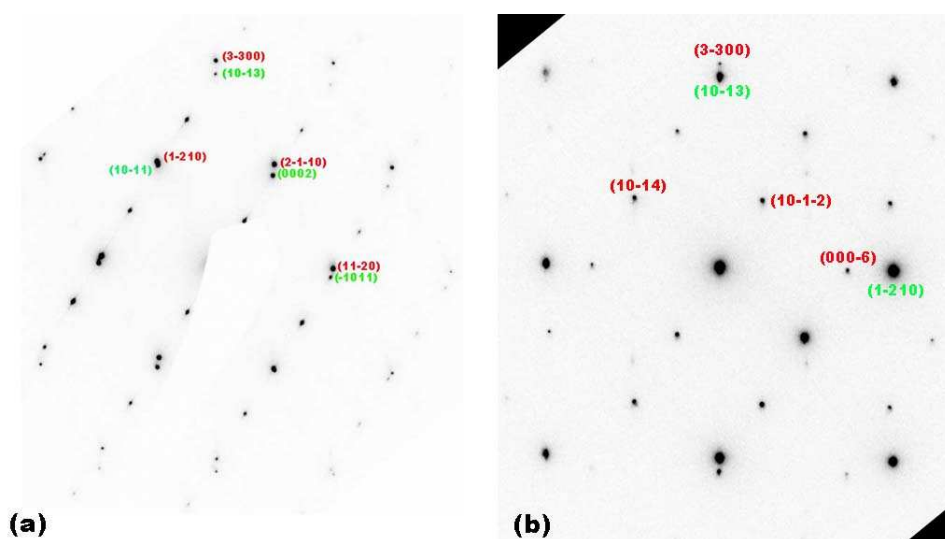


Figure III-1 : SAED en section transverse du saphir et de la couche B selon les axes de zone perpendiculaires [0001] (a) et[11 $\bar{2}$ 0] (b) du saphir. Les indexations du saphir sont en rouge et celles du GaN en vert.

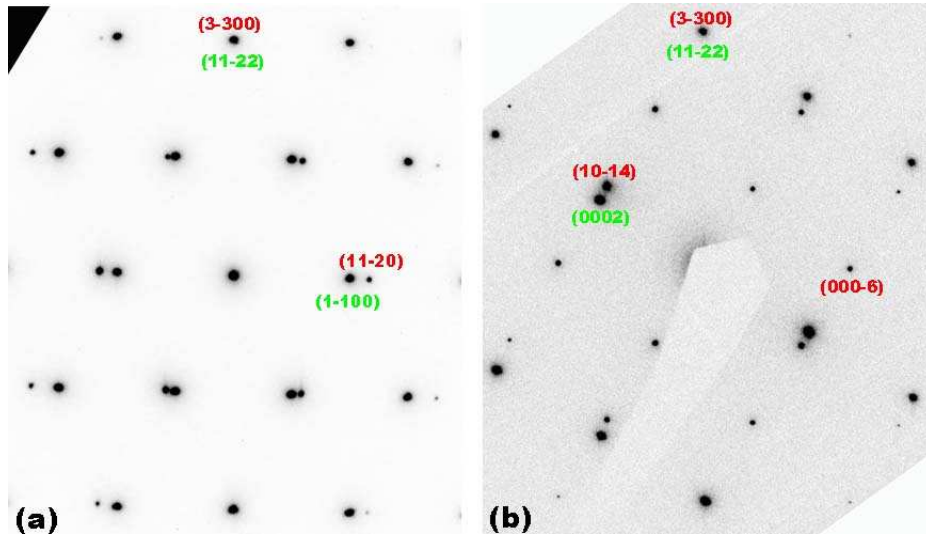


Figure III-2 : SAED en section transverse du saphir et de la couche C selon les axes de zone perpendiculaires $[0001]$ (a) et $[11\bar{2}0]$ (b) du saphir. Les indexations du saphir sont en rouge et celles du GaN en vert.

Les relations d'épitaxie ont été vérifiées en réalisant des diffractions électroniques en aire sélectionnée (SAED) en section transverse selon 2 directions perpendiculaires. Les figures III-1 et III-2 présentent les SAED pour les couches B et C respectivement. Les orientations cristallines déterminées par DRX sont vérifiées :

A : orientation $(1\bar{1}00)$; $[0001]_{\text{sap}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{GaN}}$ et $[11\bar{2}0]_{\text{sap}} \parallel \langle 0001 \rangle_{\text{GaN}}$

B : orientation $\{10\bar{1}3\}$; $[0001]_{\text{sap}} \parallel [1\bar{2}10]_{\text{GaN}}$ et $[11\bar{2}0]_{\text{sap}} \parallel \langle 30\bar{3}2 \rangle_{\text{GaN}}$

C : orientation $\{11\bar{2}2\}$; $[0001]_{\text{sap}} \parallel \langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{GaN}}$ et $[11\bar{2}0]_{\text{sap}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$

Les CBED réalisées (non présentées) montrent que les orientations absolues des couches B et C sont $(10\bar{1}3)$ et $(11\bar{2}2)$ respectivement. Par contre, pour l'échantillon B, l'orientation majoritaire est $(10\bar{1}3)$ mais il y a des inversions de domaines. Ces inversions de domaine sont mises en évidence sur les images en champ sombre (0002) et $(000\bar{2})$ en axe de zone $[1\bar{1}00]$ de la figure III-3: l'inversion du contraste entre la matrice et le domaine montre qu'il s'agit d'un domaine d'inversion⁶¹. La densité de ces domaines diminue avec l'épaisseur et on n'en a pas observé pour une épaisseur de couche supérieure à 2-3 μm .

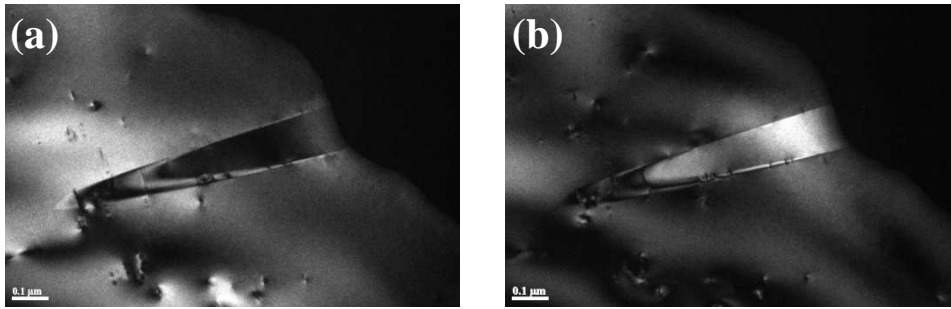


Figure III-3 : image en champ sombre (0002) (a) et (000 $\bar{2}$) (b) d'un domaine d'inversion dans la couche B.

Les relations d'épitéxie ont des conséquences directes sur la microstructure des films obtenus. On a vu dans le chapitre II-1-3 que pour les couches non-polaires (correspondant à l'échantillon A), la présence d'un centre de symétrie sur la surface du saphir plan M a pour conséquence une indétermination sur le sens de l'axe c dans la couche wurtzite et la présence de domaines d'inversion. De manière plus générale, si la symétrie du plan de surface du substrat est supérieure à celle de la couche épitaxiée, on peut s'attendre à la présence de macles de croissance. La figure III-4 (a) est une SAED du GaN de l'échantillon B en axe de zone $[1\bar{2}10]$. Par une rotation de 180° autour de la direction de croissance ($10\bar{1}3$), on obtient la SAED de la figure III-4 (b). La surface M du saphir possédant un centre d'inversion, ces 2 orientations sont équiprobables.

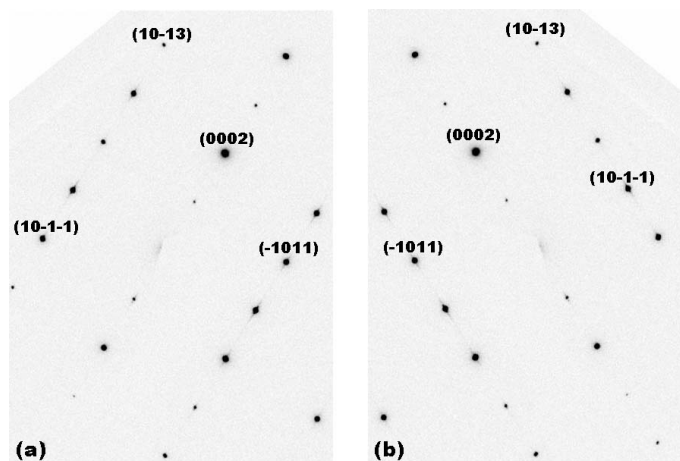


Figure III-4: SAED du GaN en axe de zone $[1\bar{2}10]$ (a) et son équivalent après une rotation de 180° par rapport à la direction de croissance

En effet, en utilisant un grand diaphragme de sélection d'aire, on obtient la SAED présentée en figure III-5. On a la présence de 2 orientations du GaN en position de macle.

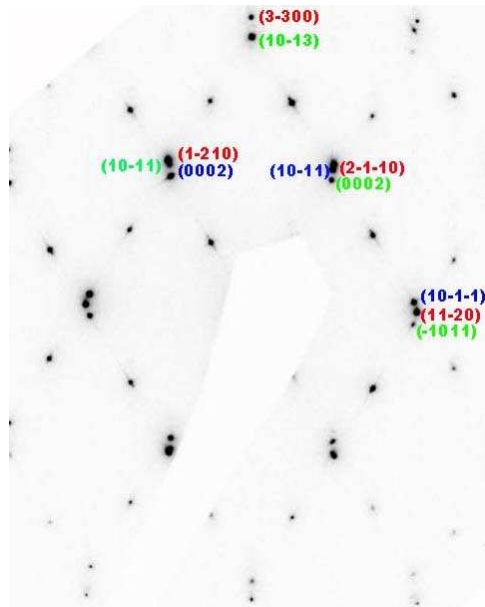


Figure III-5 : SAED incluant le substrat de saphir (axe de zone $[0001]$) et 2 orientations du GaN en position de macle (axe de zone $[1\bar{2}10]$). Les taches du saphir sont indexées en rouge, celles des 2 macles du GaN en vert et en bleu.

En image, on observe ces deux individus (figures III-6) à l'interface entre la couche et le substrat. Mais, après 1 à 2 μm , une des deux orientations s'impose. Les 2 orientations étant à priori équiprobables, le fait qu'une d'entre elles disparaît pourrait être lié à une faible désorientation de la surface du substrat.

Pour l'orientation semi-polaire $(11\bar{2}2)$, on devrait, pour les mêmes raisons, observer des macles, ce qui n'est pas le cas. Nous avons essayé de comprendre pourquoi et également d'expliquer les différences d'orientation observées en fonction des paramètres utilisés dans les premières étapes de la croissance. Pour cela, nous avons étudié les interfaces GaN/saphir en microscopie haute résolution. Pour les échantillons A et B, on observe des cavités dans l'interface s'étendant dans le saphir et le GaN. Ces cavités sont visibles dans la figure III-6 (flèches). Les cavités n'existent pas dans le cas de l'échantillon C. Elles pourraient donc être dues au traitement H_2 de la surface du saphir.

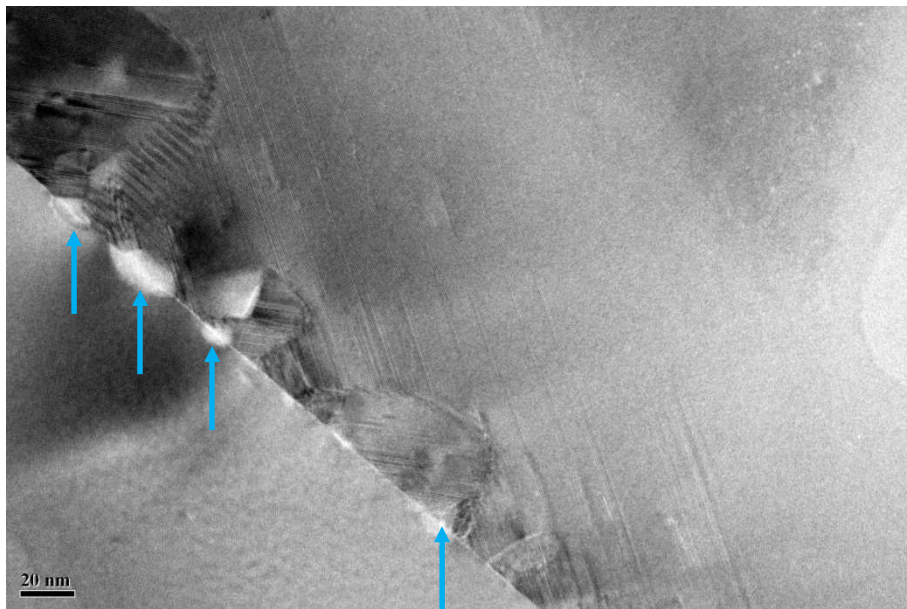


Figure III-6 : image METHR montrant la présence de domaines de croissance maclés et de cavités (flèches) à l'interface GaN/ saphir pour l'échantillon B

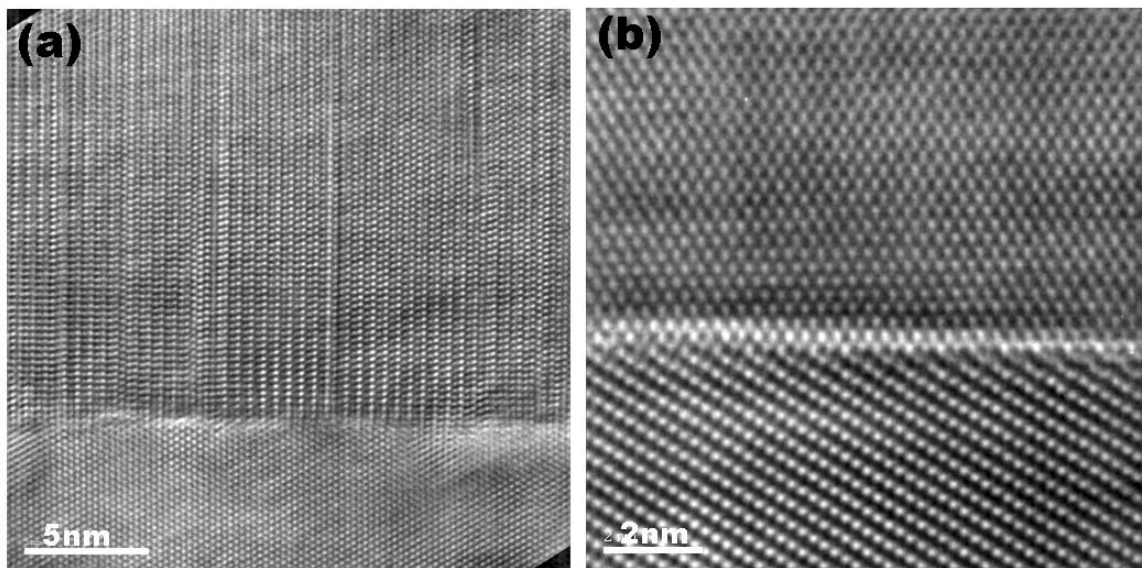


Figure III-7 : images METHR de l'interface GaN/saphir plan M pour l'échantillon A ; (a) axe de zone $[0001]_{\text{sap}}$; (b) axe de zone $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$.

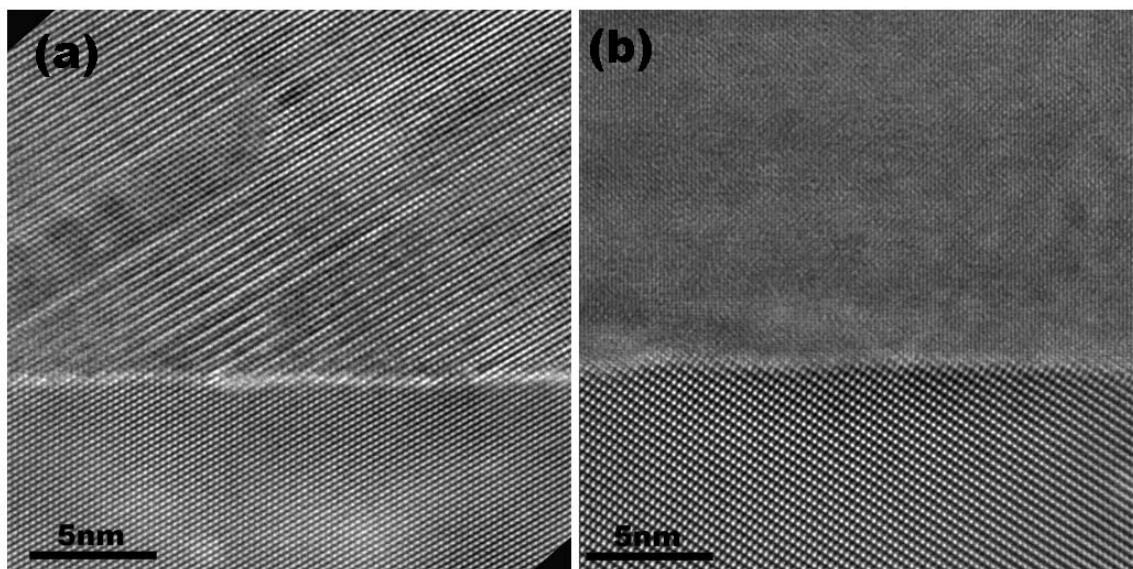


Figure III-8 : images METHR de l'interface GaN/saphir plan M pour l'échantillon B ;
 (a) : axe de zone $[0001]_{\text{sap}}$; (b) : axe de zone $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$.

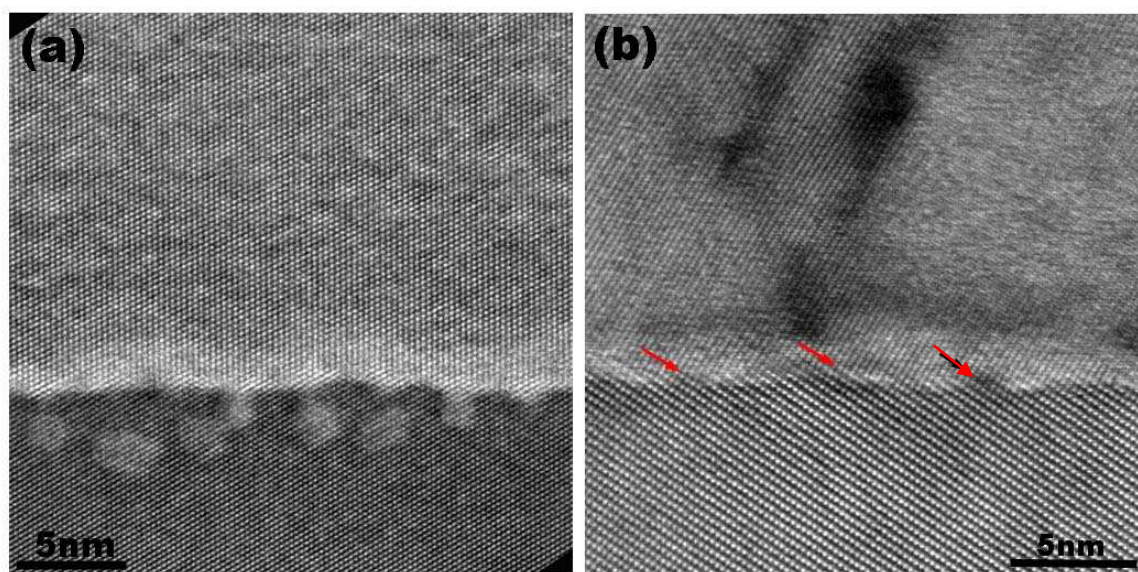


Figure III-9 : images METHR de l'interface GaN/saphir plan M pour l'échantillon C ; (a) : axe de zone $[0001]_{\text{sap}}$; (b) : axe de zone $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$

Les images METHR des interfaces GaN/saphir hors des zones avec cavités et selon les 2 orientations perpendiculaires $[0001]_{\text{sap}}$ et $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$ sont présentées dans les figures III-7 , III-8 et III-9 pour les échantillons A, B et C, respectivement. Pour les échantillons A et B les interfaces sont parfaitement abruptes. Par contre, pour l'échantillon C, une zone de contraste plus clair est observée. Elle est mise en évidence dans la figure III-10 qui est une projection des intensités de la figure III-9 (a) parallèlement à l'interface. On distingue, en plus du substrat saphir et de la couche de GaN, 2 zones. La zone 1 (largeur 2-3 nm) avec l'intensité maximum correspond à la zone claire continue à l'interface. On peut supposer que cette zone est une couche résultant de la nitruration du saphir pendant la montée jusqu'à la température de croissance. La zone 2 correspond aux zones claires non-continues observées dans le saphir. Il s'agit certainement de zone en cours de nitruration. Le phénomène de nitruration, dont on parlera plus loin, ne se produirait donc pas de façon homogène.

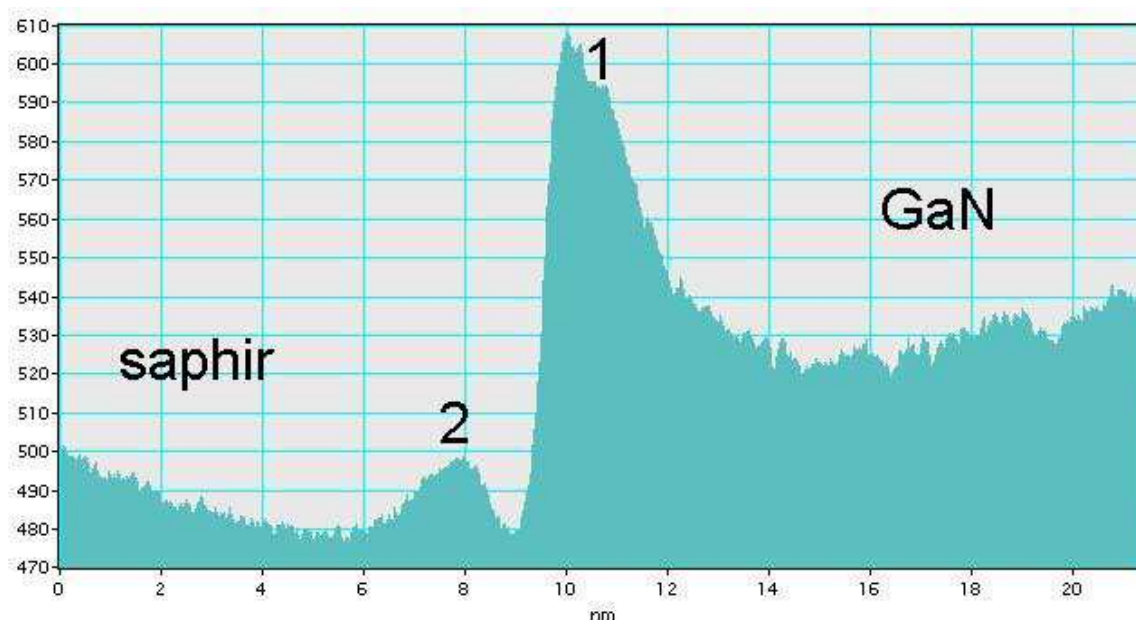


Figure III-10 : Projection des intensités de l'image METHR de la figure III-9 (a) parallèlement à l'interface.

Sur la figure III-9 (b) on voit également la couche de nitruration. Mais on voit également la présence de nano-facettes orientées R. La présence de ces nano-facettes brise la symétrie de la surface M du saphir et peut donc expliquer l'absence de macles dans l'échantillon C.

La présence de ces nano-facettes explique également l'orientation $(11\bar{2}2)$ obtenue avec ces conditions de croissance. La même orientation est obtenue dans le cas de la croissance de III-N sur saphir réalisée au CRHEA par EPVOM sans nitruration volontaire préalable du saphir.

Pour illustrer l'explication, nous utiliserons des images de ces couches EPVOM⁶². Dans le procédé de croissance utilisé pour ces couches, on utilise une couche de nucléation haute température (1060°C) d'AlN.

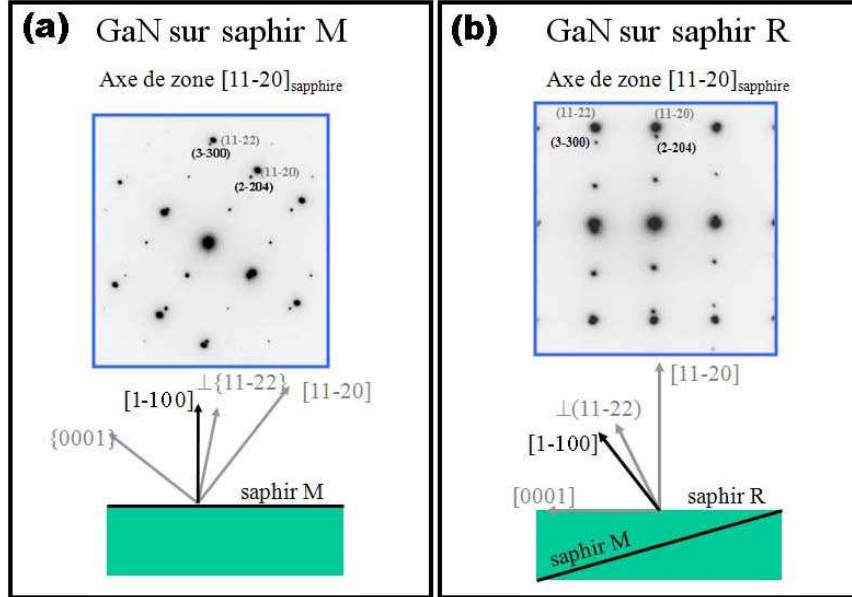


Figure III-11 : SAED en section transverse en axe de zone $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$ et représentation schématique des orientations pour la croissance de III-N sur saphir M (a) et R (b). Les taches du saphir sont indexées en noir, celles du III-N en gris.

La SAED de la figure III-11 (a) correspond à la couche de nucléation d'AlN et au substrat de saphir (axe de zones $[11\bar{2}0]_{\text{sap}}$ et $[1\bar{1}00]_{\text{III-N}}$). On observe une faible rotation entre le plan M du saphir et le plan $(11\bar{2}2)$ de l'AlN (environ 1°) alors que les plans $(1\bar{1}02)_{\text{sap}}$ et $(11\bar{2}0)_{\text{AlN}}$ sont parallèles. On peut remarquer que cette SAED est équivalente à celle observée dans le cas de la croissance de III-N non-polaire A sur saphir R (figure III-11 (b)) avec une rotation qui correspond à la rotation de la surface M du saphir par rapport à la surface R. Dans l'AlN, l'angle entre les plans $(11\bar{2}2)$ et $(11\bar{2}0)$ est de $31,6^\circ$ alors que l'angle entre les plans $((1\bar{1}02))$ et $(1\bar{1}00)$ du saphir est de $32,3^\circ$. La différence de $0,7^\circ$ est proche de celle mesurée dans le cas de l'épitaxie sur saphir M entre les plans $(1\bar{1}00)_{\text{sap}}$ et $(11\bar{2}2)_{\text{AlN}}$ (1°). La relation épitaxiale sur saphir M est donc gouvernée par le parallélisme des plans $(1\bar{1}02)_{\text{sap}}$ et $(11\bar{2}0)_{\text{AlN}}$. On peut comprendre cela en regardant la figure III-9 (b). La surface est rugueuse avec la présence de nanofacettes $(1\bar{1}02)$ (flèches rouges). On peut supposer que la croissance initiale se fait préférentiellement sur ces nanofacettes reproduisant ainsi les relations

épitaxiales observées pour la croissance sur plan R, la croissance ultérieure conservant cette orientation.

On peut donc conclure que les processus initiaux de croissance utilisés dans le cas des couches orientées ($11\bar{2}2$) conduisent à la formation d'une couche de nitruration de quelques nanomètres d'épaisseur ainsi qu'à la révélation de nanofacettes R qui gouvernent les relations épitaxiales.

La nitruration qui est une transformation chimique pré-croissance du substrat saphir Al_2O_3 par exposition à un flux de NH_3 a déjà été étudiée dans le cas de la croissance plan C. Elle conduit à la formation d'une couche d'oxynitride $\text{Al}(\text{N},\text{O})$ qui permet d'accommoder les différences chimiques entre les substrats saphir et les III-N^{37,38}. L'observation des échantillons A et B montre que les nitrurations à 600 °C et 900°C ne conduisent pas à la formation d'une couche de nitruration d'épaisseur détectable en METHR. Nos observations ne permettent d'ailleurs pas à ce stade de comprendre la différence d'orientation entre ces 2 échantillons. Une montée progressive jusqu'à 1050°C sous NH_3 (échantillon C), conduit, par contre, à la formation d'une couche de nitruration de 2-3 nm qui gouverne la relation épitaxiale. Il faut également noter que la durée des nitrurations (4 minutes) est beaucoup plus courte que la durée de la montée en température (20 minutes). La montée en température correspond donc à une nitruration de fait plus longue et à plus haute température.

Ces études ainsi que celle présentée dans le chapitre II-1-2 démontre l'importance primordiale de la nitruration dans la définition de l'orientation des couches III-N sur saphir et par conséquence sur leur microstructure (présence de macles).

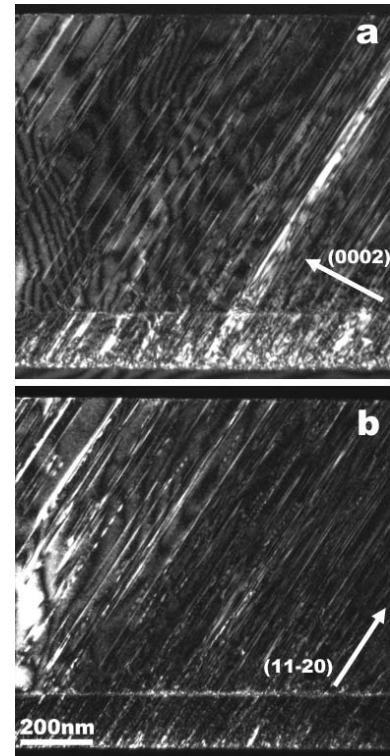
III-2 microstructure des couches de semi-polaires III-N déposées sur saphir M

Nous décrirons principalement dans ce chapitre la microstructure des couches orientées ($11\bar{2}2$) épitaxiées par EPVOM au CRHEA⁶². Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que l'orientation des couches semipolaires ($11\bar{2}2$) sur saphir M correspond simplement à une rotation par rapport aux couches nonpolaires orientées A sur saphir R, l'angle de rotation étant l'angle entre les surfaces M et R du saphir. La microstructure des couches ($11\bar{2}2$) peut, en première approximation, être vue comme étant équivalente à celle des couches orientées A avec une rotation de 32,3°. La figure III-12 montre 2 champs

sombres en sections transverse d'une telle couche. La couche de nucléation d'AlN est clairement visible.

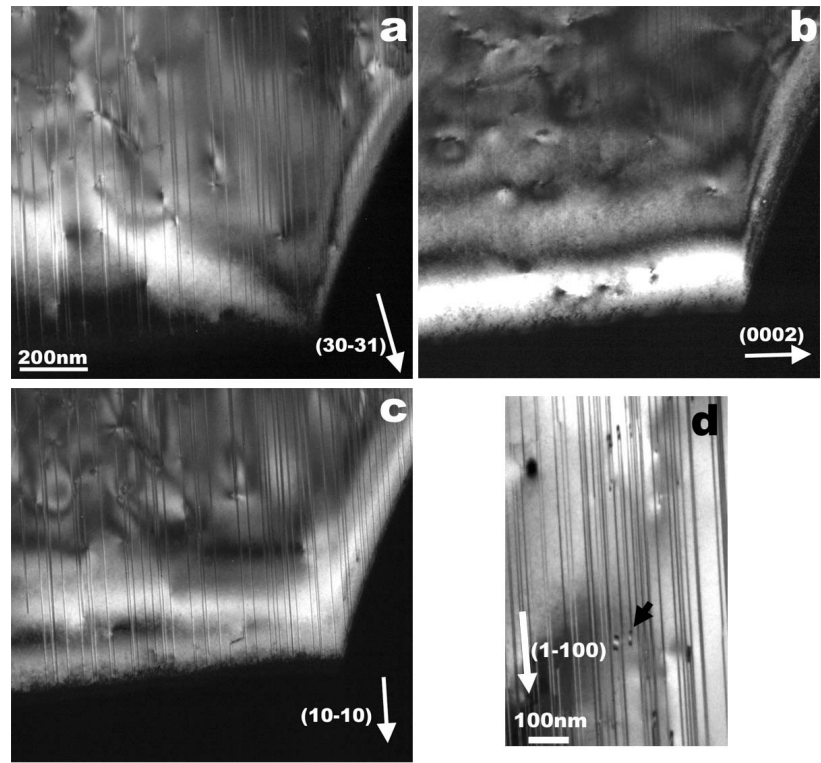
Tous les défauts observés sont situés dans les plans (0002) inclinés. Dans ces 2 champs sombres les BSF sont hors-contraste. On n'observe que les dislocations. La plupart de ces dislocations sont en contraste dans les 2 champs sombres et possèdent donc des composantes dans et perpendiculaire aux plans (0002). Une faible proportion de ces dislocations sont éteintes dans le champ sombre (0002) et ont donc un vecteur de Burger dans les plans (0002).

Figure III-12 : images en champ sombre en section transverse d'une couche de GaN semipolaire $(11\bar{2}2)$; $g = (0002)$ (a) et $g = (11\bar{2}0)$ (b)



Pour permettre une caractérisation plus précise de ces défauts, des observations selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ incliné de 32° par rapport à l'orientation en vue plane ont été faites.

Figure III-13 : images en champ sombre près de l'axe de zone $[11\bar{2}0]$; les différents vecteurs utilisés pour les champs sombres sont indiqués.



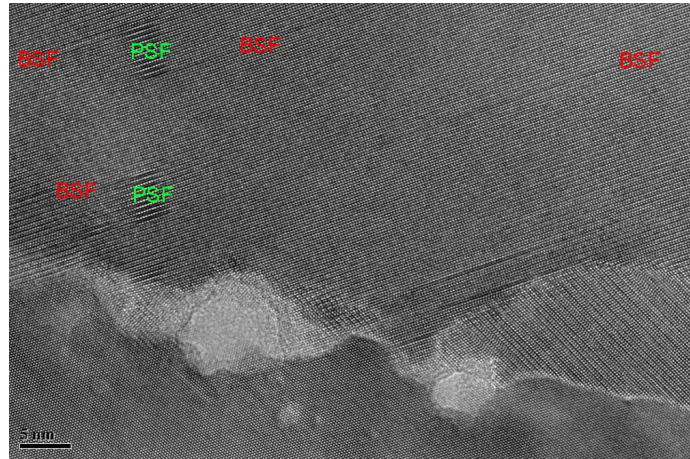
Nous avons utilisé l'imagerie en champ sombre pour caractériser les BSF observées (figure II-13). Les règles d'extinction utilisées dans ce cas sont données dans le tableau III-2. Les BSF sont toutes de type I_1 . On observe aussi la présence de PSF joignant 2 BSF (flèche dans la figure III-13 (d)). Les dislocations avec un vecteur de Burger dans le plan (0002) observées en section transverse ne peuvent pas être des dislocations partielles bordant les fautes I_1 . En considérant les différents systèmes de glissement de la structure wurtzite⁴⁷, on peut conclure qu'il s'agit de dislocations parfaites a (vecteur de Burger $1/3 [11\bar{2}0]$). Les densités mesurées des différents défauts sont : $[BSF] = 2-4 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, $[PD] = 3-5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, $[PSF] = 1-2 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ et $[dislocations a] = 3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$.

	I_1	I_2	E
empilement	BbAaBbCcBbCc	BbAaBbCcAaCc	AaBbCcAaBb
Vecteur déplacement	$1/6 \langle 20-23 \rangle$	$1/3 \langle 10-10 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$
$g = (0002)$	éteint	éteint	éteint
$g = (10-10)$	contraste	contraste	éteint
$g = (30-31)$	contraste	éteint	contraste

Tableau III-2 : règles d'extinction en contraste de diffraction utilisées pour caractériser les BSF dans les couches semipolaires.

Nous n'avons pas étudié en détail la microstructure des couches de GaN semipolaires orientées $(10\bar{1}3)$ mais elles contiennent, en plus des macles et des inversions de domaine déjà présentés, les mêmes défauts que les couches $(11\bar{2}2)$ comme montré sur la figure III-14.

Figure III-14 : image METHR de l'interface GaN-saphir M pour l'échantillon B (orientation $(10\bar{1}3)$).



En conclusion on peut dire que les microstructures des films semi-polaires de III-N sur saphir M sont très semblables à celles des films non-polaires sur saphir R avec de fortes densités de BSF et des défauts liés (PD et PSF). Dans le cas de l'orientation $(10\bar{1}3)$, on a en plus des macles dont l'existence est directement une conséquence des relations d'épitaxie. Ces films contiennent également des inversions de domaine.

IV méthodes d'amélioration de la qualité cristalline des films non- et semi-polaires

Les chapitres précédents ont montré que le principal problème des films hétéroépitaxiés de matériaux wurzite non- et semi-polaires est lié à la présence de fortes densités de défauts cristallins. Les performances des dispositifs réalisés à partir de tels films sont très mauvaises comparées à celles des dispositifs réalisés par homoépitaxie (voir figure I-7). Le développement de la filière hétéroépitaxiale passera donc par une amélioration de la qualité cristalline. Pour le ZnO pour lequel on peut espérer rapidement la disponibilité de substrats massifs de large taille, l'effort sur l'hétéroépitaxie semble inutile. Par contre, pour les III-N, avec des substrats massifs de petite taille, il apparaît intéressant de chercher à obtenir des couches hétéroépitaxiales de haute qualité cristalline.

Pour améliorer la qualité cristalline de films hétéroépitaxiés, on peut très simplement envisager 2 voies ; soit on empêche la création des défauts cristallins, soit on essaie de les supprimer pendant la croissance. On peut évidemment combiner les 2 approches. Concernant la première approche, si l'hypothèse émise au chapitre II-2-3 est exacte et que les défauts dans les couches non- et semi-polaires proviennent principalement d'une nucléation d'îlots déphasés en ce qui concerne l'empilement des plans compacts, on envisage difficilement de remédier à cela dans le cas de substrat très désaccordés. On présentera donc dans le 1^o paragraphe les premières études menées au CRHEA sur l'utilisation du ZnO comme substrat pour le GaN pour empêcher la création des défauts cristallins. La seconde approche qui a été développée pour les orientations non- et semi-polaires sera présentée dans les 2 paragraphes suivants.

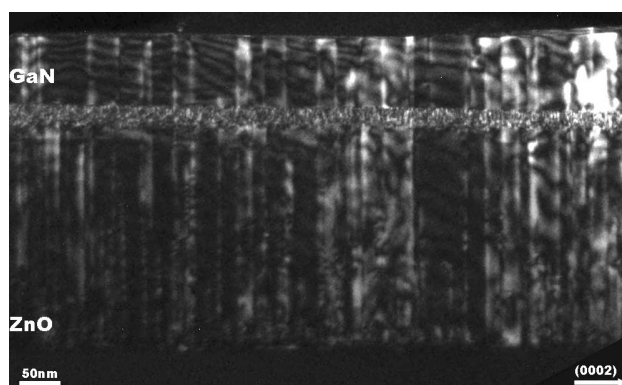
IV-1 Epitaxie de GaN non-polaire sur ZnO non-polaire

Le ZnO apparaît comme étant un substrat bien adapté à la croissance des III-N. Il cristallise dans la même structure et les différences de paramètres de maille sont faibles (tableau IV-1). Le principal problème réside dans la différence chimique qui a pour conséquence des températures de croissance très différentes. La croissance de ZnO se fait, par exemple en EJM, et ce quelque soit l'orientation, autour de 500°C^{63,64}. Les températures de croissance de

GaN sont plus élevées, 1000-1100°C dans le cas de la croissance EPVOM, 600-800°C pour la croissance EJM. A ces températures, on peut observer des réactions chimiques entre le ZnO et le NH₃ nuisibles à la qualité des couches de GaN. La croissance de GaN sur ZnO est donc problématique. Quelques résultats encourageant sur la croissance de GaN sur ZnO orienté C par des techniques haute température (EPVOM et EPVH) ont été publiés récemment^{65,66}. Toutefois, les résultats les plus intéressants ont été obtenus en utilisant des méthodes de croissance basse température telle que la déposition par ablation laser (pulsed laser deposition PLD)⁶⁷. La possibilité de faire croître des films de GaN de bonne qualité cristalline en utilisant des couches de nucléation réalisées à température ambiante a été démontrée, pour l'orientation polaire et plus récemment, pour les orientations non-polaires M⁶⁸ ou A⁶⁹. Au CRHEA, le choix a été fait de fabriquer des couches de GaN non-polaires sur ZnO en utilisant une technique plus classique pour la croissance des III-N, l'EJM, qui a l'avantage par rapport à l'EPVOM d'utiliser des températures plus basses. Le but est, bien évidemment, à terme, de tirer profit de l'existence de substrats ZnO. Mais, dans un premier temps, la croissance de GaN s'est faite sur des films de ZnO orientés A déposés sur saphir R tels que ceux dont la microstructure a été décrite au chapitre II-2-2.

Les SAED et les CBED réalisées montrent que la couche de GaN reproduit l'orientation de celle du ZnO. La figure IV-1 montre, en section transverse, l'empilement GaN sur ZnO proche de l'axe de zone [11̄00]. Les défauts visibles sont des PD. On voit que les PD se transmettent du ZnO dans le GaN sans augmentation de leur densité. On observe une couche interfaciale contenant de nombreux défauts. Une microanalyse EDS (Energy dispersive X-Ray spectroscopy) révèle que cette couche contient à la fois du Zn, du Ga et de l'O. En utilisant la diffraction des RX, cette couche a été identifiée comme étant de Ga₂ZnO₄. Les défauts qu'elle contient ne perturbent pas la microstructure du GaN. La présence d'une telle couche peut empêcher l'utilisation d'hétérostructures GaN/ZnO pour leurs propriétés propres mais ne devrait pas nuire à l'utilisation du ZnO comme substrat pour le GaN.

Figure IV-1 : image en champ sombre (0002) d'une couche de GaN déposée sur ZnO non-polaire orienté A.



La figure IV-2 montre la même couche observée en vue-plane à faible grandissement. La présence de fissures alignées le long de la direction $[0001]$ est révélée. On peut comprendre l'existence de ces fissures quand on regarde les désaccords paramétriques entre le GaN et le ZnO (tableau IV-1) : le GaN est en tension sur le ZnO le long des 2 directions dans le plan de croissance et particulièrement le long de la direction $[1\bar{1}00]$. La relaxation de la contrainte épitaxiale se fait donc par la formation de fissures (relaxation plastique fragile) plutôt que par l'introduction de dislocations (relaxation plastique ductile).

	GaN	ZnO	désaccord
a	3.189	3.2495	
c	5.185	5.2062	
$d_{(0002)}$	2.5925	2.6031	-0.4%
$d_{(1-100)}$	2.7618	2.8141	-1.86%

Tableau IV-1 : paramètres de maille et désaccords paramétriques pour une croissance épitaxiale de GaN sur ZnO plan A.

En dehors des zones de fissures, la microstructure est semblable à celle du GaN et du ZnO directement déposés sur saphir R avec la présence de BSF, PD et PSF (figure IV-3). Les densités de défauts mesurées sont reportées dans le tableau IV-2. Les densités de défauts sont équivalentes dans les couches de GaN et dans les couches de ZnO sur lesquelles elles sont déposées, à l'exception des PSF qui n'existent pas dans les couches de ZnO et qu'on observe en faible densité dans le GaN.



Figure IV-2 : image en vue plane à faible grandissement d'une couche de GaN déposée sur ZnO plan A.

Figure IV-3 : images en vue plane (champs sombres) d'une couche de GaN déposée sur ZnO non-polaire orientée A.

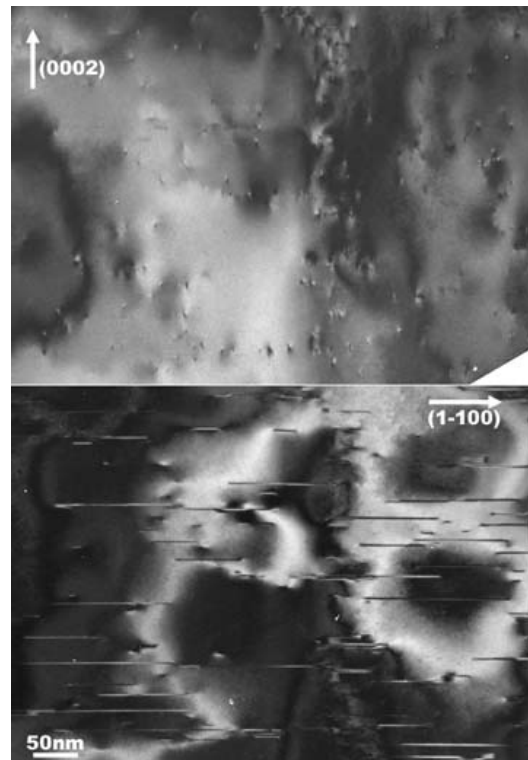


Tableau IV-2 : densités comparées des défauts dans les films de ZnO et GaN déposés sur saphir R et de GaN déposé sur ZnO.

	type de défaut	densité
ZnO sur saphir R	BSF	$1-2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
	PD	$4-10 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
	PSF	-
GaN sur saphir R	BSF	$4 \times 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$
	PD	$9 \times 10^{10} - 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
	PSF	$1-2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$
GaN sur ZnO	BSF	$2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
	PD	$5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
	PSF	$2 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$

Ces premiers résultats sont encourageants quant à l'utilisation de substrat ZnO pour la croissance de III-N non-polaires. Le principal problème réside dans la présence de fissures qui semblent liées à la différence de paramètre de maille entre le ZnO et le GaN. Plusieurs solutions sont envisageables pour diminuer cette différence. La première est de déposer de l'InGaN qui peut être en accord de maille avec le ZnO. De plus, la température de croissance de l'InGaN est plus basse que celle du GaN. Plusieurs résultats concluants ont été publiés que ce soit pour la croissance de films polaires^{70,71} ou non-polaires⁷². La seconde serait d'utiliser des films de ZnMgO, le ZnMgO ayant des paramètres de maille plus petits que ceux du ZnO⁷³.

IV-2 « Epitaxial lateral Overgrowth (ELO) » des films de III-N

L'idée principale dans l'approche qui consiste à supprimer les défauts en cours de croissance, a été d'adapter les méthodes qui ont prouvé leur efficacité pour les films orientés C. Ces méthodes sont basées sur l'introduction de phases de croissance tridimensionnelle (3D) dans la croissance, ces phases 3D étant suivies de phase de lissage pour obtenir de faibles rugosités. Ces phases de croissance peuvent être induites spontanément in-situ pendant la croissance ou être contrôlées par des étapes technologiques ex-situ. Le traitement de la surface par du SiN⁷⁴, puis, plus récemment par du ScN ou TiN⁷⁵ a montré son efficacité pour induire spontanément des phases de croissance 3D permettant la réduction de la densité de dislocations. Ces méthodes sont très largement utilisées aujourd'hui pour fabriquer les couches servant de support aux dispositifs optoélectroniques. Elles permettent d'obtenir des films avec des densités de dislocations inférieures à 10^8 cm^{-2} alors que les films sans croissance 3D peuvent contenir jusqu'à 10^{10} cm^{-2} dislocations. Cette approche a été essayée pour les orientations non-polaires et a permis une amélioration de la qualité cristalline⁷⁶ principalement en ce qui concerne la densité de PD⁷⁷. Au CRHEA, le traitement SiN a été principalement utilisé pour la croissance de films semi-polaire et a permis la fabrication de diodes électroluminescentes⁷⁸. La formation contrôlée d'îlots 3D se fait en utilisant la technique appelée ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth). Le principe de base de cette technique dans le cas de la croissance orientée C est schématisée dans la figure IV-4 extrait d'un article de revue décrivant en détails ces techniques⁷⁹ :

(b) un masque diélectrique (SiN ou SiO₂) est déposé sur une couche de GaN. Par des procédés de photolithographie, on définit des ouvertures linéaires dans ce masque.

(c) la croissance ultérieure se fait sélectivement dans les ouvertures du masque. Les dislocations sous le masque sont bloquées alors que celles sous les ouvertures se propagent verticalement

(d) la croissance latérale au-dessus du masque permet d'obtenir des zones sans dislocation. A ce stade de films coalescés, on retrouve des dislocations dans les zones situées au-dessus des ouvertures du masque et dans le joint de coalescence entre 2 fronts de croissance latérale. La réduction de la densité de dislocations est donc principalement fonction du rapport largeur d'ouverture / largeur de masque.

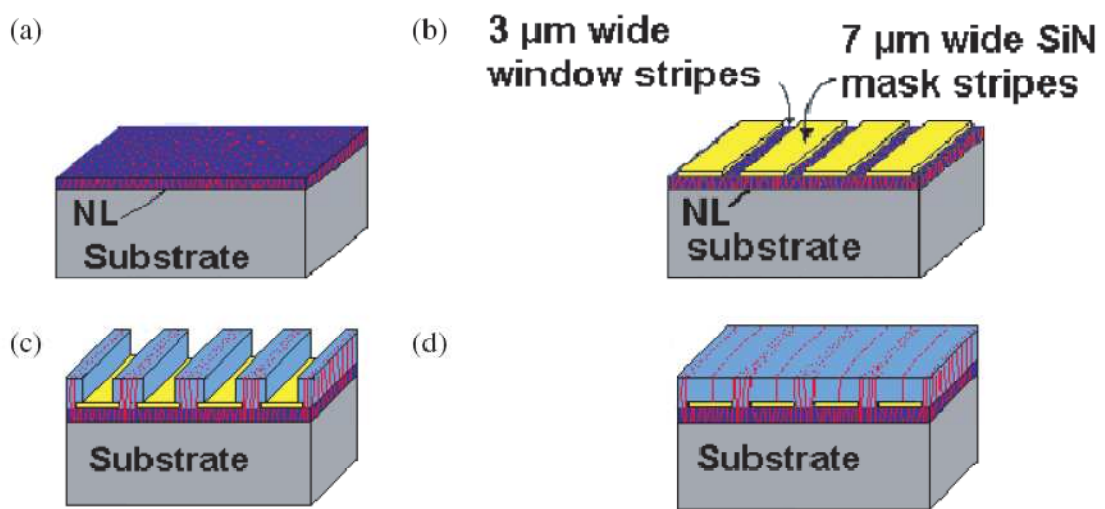


Figure IV-4 : représentation schématique de la croissance ELO 1 étape.

Cette technique est référencée comme 1S-ELO (ELO 1 étape), les conditions pendant la surcroissance restant constantes. Un autre procédé a été développé au CRHEA qui permet une réduction plus grande du nombre de dislocations. Ce procédé, schématisé sur la figure IV-5, comprend 2 étapes de surcroissance (2S-ELO) :

(c) une étape où la croissance verticale est favorisée ce qui conduit à la formation de bandes à section triangulaire.

(d) dans une seconde étape, la croissance latérale est favorisée pour permettre la coalescence et l'obtention d'un film plat.

Dans ce procédé, il y a 2 mécanismes de réduction des défauts :

- les dislocations sous le masque sont bloquées par celui-ci comme dans le 1S-ELO.

- Dans la première étape de surcroissance, les dislocations qui rencontrent les facettes des bandes 3D se courbent à 90°. Ces dislocations peuvent interagir avec des dislocations provenant de la zone de croissance latérale adjacente ou s'arrêter dans les cavités existant dans le joint de coalescence. Les dislocations subsistantes sont regroupées dans le joint de coalescence, laissant de larges zones de la surface sans dislocations⁸⁰.

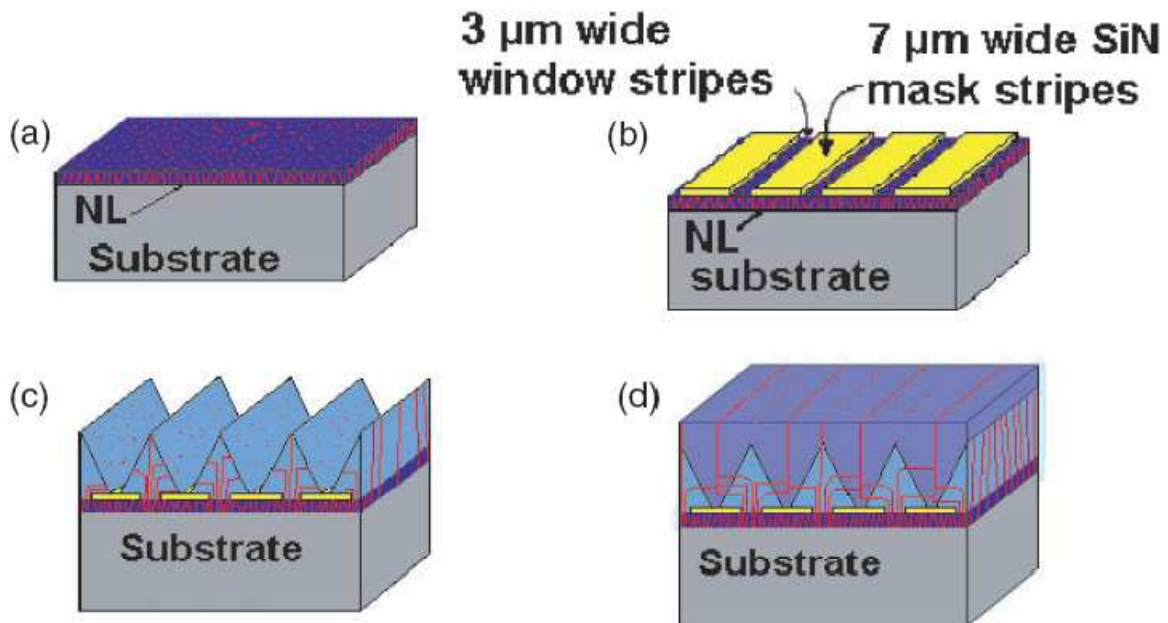


Figure IV-5 : représentation schématique de la croissance ELO 2 étapes.

Le 1S-ELO a été utilisé avec succès pour le GaN non-polaire⁸¹. Au CRHEA, cette méthode a été développée à la fois pour les orientations non-⁸² et semi-polaires⁶². Pour obtenir une réduction de la densité des BSF, les ouvertures doivent être perpendiculaires à la direction c , c'est-à-dire orientées $[1\bar{1}00]$ ²⁵.

Figure IV-6 : images en section (a) et en vue-plane (b) d'un film non-polaire orienté A ELO.

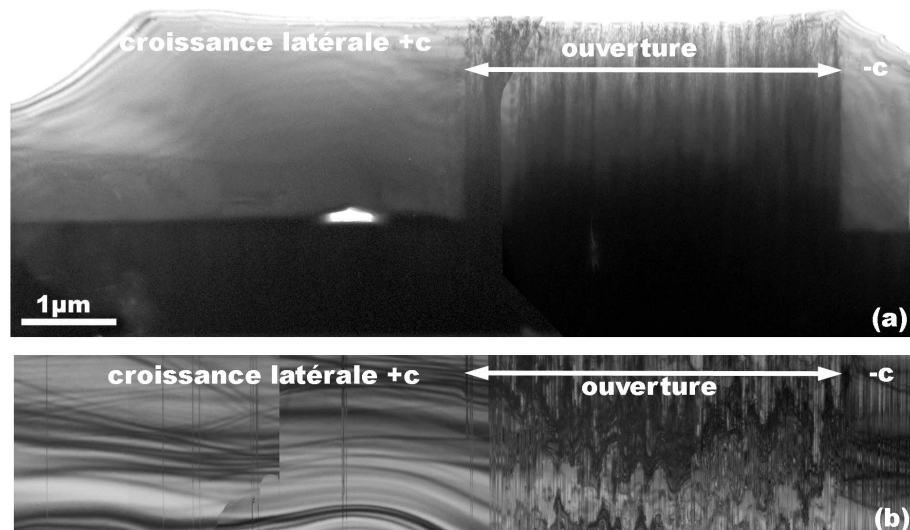
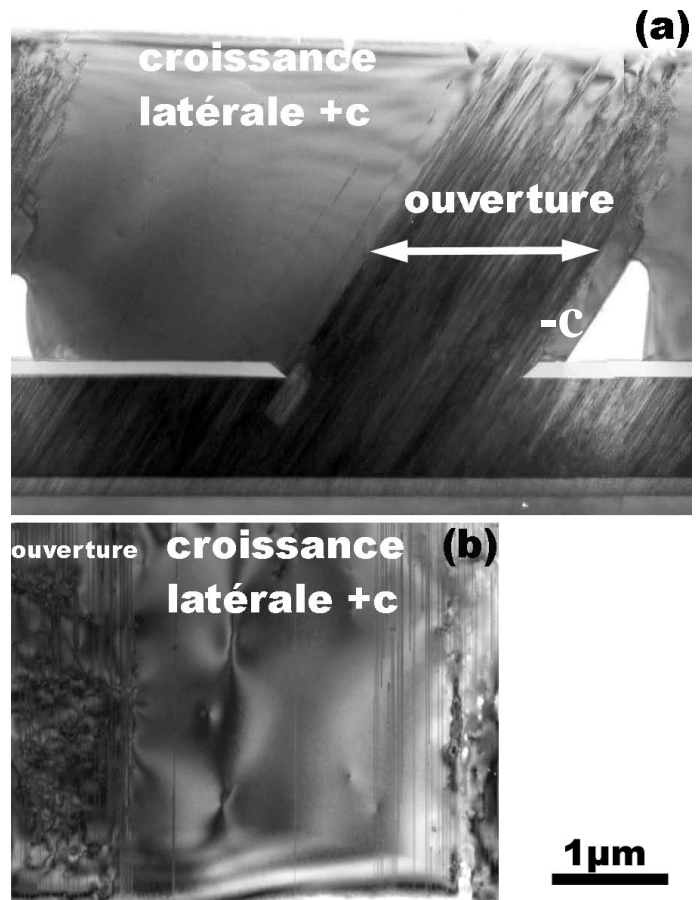


Figure IV-7 : images en-section (a) et en axe de zone $[11\bar{2}0]$ (b) d'un film semi-polaire ELO.



Les figures IV-6 (a) et IV-7 (a) montrent ces films en section transverse perpendiculairement aux ouvertures (axe de zone $[1\bar{1}00]$). Les différentes parties sont clairement visibles : la couche de GaN initiale, les zones situées au-dessus des ouvertures et les zones de croissance latérale. Il faut différencier les zones où la croissance latérale s'est faite selon $+c$ et $-c$. Ceci a été fait en utilisant la CBED. Les vitesses de croissance $+c$ et $-c$ sont très différentes : pour les films non-polaires le rapport des vitesses $+c/-c$ est égal à 7. On observe que les mécanismes existant pour la croissance orientée C sont valables : les défauts sont bloqués par le masque et se propagent au-dessus des ouvertures. Les zones de croissance latérales sont pratiquement sans défaut. Mais, en axe de zone $[1\bar{1}00]$, on ne voit que les PD. Pour observer également les BSF, des observations ont été effectuées en vue plane pour les films non-polaires (figure IV-6 (b)) ou selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ incliné de 32° par rapport à l'orientation en vue plane pour les films semi-polaires (figure IV-7 (b)). La microstructure des films initiaux de GaN est conservée dans les zones au-dessus des ouvertures dans le masque (fortes densités de BSF, PD et PSF). La densité de défauts est très réduite dans les zones de croissance latérale $+c$ mais les défauts n'ont pas complètement disparu. Leur densité est plus forte à la limite de la zone

très fautive située au-dessus de l'ouverture. On attribue l'existence de ces défauts à une faible désorientation des ouvertures dans le masque par rapport à la perpendiculaire à la direction c . Dans le cas des films non-polaires où une zone latérale $-c$ existe, cette zone contient une forte densité de BSF très longues. En effet, on n'a pas observées de BSF se terminant par des PD dans les zones observées en MET qui font quelques microns de long. La présence de ces BSF dans la zone latérale $-c$ peut avoir différentes origines. La barrière énergétique pour la diffusion des adatoms de Ga sur la face $-c$ est plus grande que sur la face $+c$, ces adatoms peuvent donc être piégés dans des positions cubiques et former des BSF⁸³. On a également remarqué que la vitesse de croissance des faces $-c$ est plus lente que celle des faces $+c$ ce qui favorise l'incorporation d'impuretés pouvant, par exemple, provenir du masque. La présence d'impuretés peut favoriser la stabilité de la phase cubique comme il a déjà été reporté dans le cas du Mg^{84, 85}.

Le tableau IV-3 résume les densités de défauts mesurés dans ces films ELO.

		BSF (cm ⁻¹)	PSF (cm ⁻¹)	PD (cm ⁻²)	dislocations
non-polaire	ouverture	$4 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{11}$	-
	latérale +c	$1.5 \cdot 10^4$	-	-	-
	latérale -c	$\approx 10^6$	-	-	-
semi-polaire	ouverture	$2 - 4 \cdot 10^5$	$1 - 2 \cdot 10^3$	$3 - 5 \cdot 10^9$	$\approx 3 \cdot 10^8$
	latérale +c	$5 \cdot 10^3$	-	-	$\approx 10^8$

Tableau IV-3 : densités de défauts dans les différentes zones des couches non- et semi-polaires.

Le 1S-ELO permet donc d'obtenir des zones de croissance latérale où la densité de défauts est très réduite. Par contre, ces zones ne représentent qu'une fraction de la surface et leur largeur est limitée, comme dans le cas de la croissance orientée C. La qualité cristalline globale de ces films n'est pas suffisante pour envisager leur utilisation pour la fabrication de dispositifs de haute qualité commercialisables. On doit donc aller plus loin dans la réduction des densités de défauts cristallins. On peut se poser la question sur la possibilité d'adapter la méthode 2S-ELO au cas des films non- et semi-polaires. L'efficacité de cette méthode est liée à la possibilité de jouer sur la direction de la ligne des dislocations en modifiant la morphologie de croissance, la réorientation des dislocations dans le plan de croissance permettant leur annihilation. Les défauts dominants dans les films non- et semi-polaires sont des BSF qui sont donc situés dans les plans (0001). Ces défauts ne peuvent pas changer de plan et leur

direction restera constante quelque soit la morphologie de croissance. Les processus décrits pour le 2S-ELO pour l'orientation C ne sont donc pas possibles.

Une autre technique de type ELO a été développée pour l'orientation C pour réduire plus efficacement la densité de dislocations, la pendeo-épitaxie (PE) dont les différentes étapes sont décrites schématiquement dans la figure IV-8⁷⁹. Cette technique est parfois également appelée side-ELO.

(b) après dépôt d'un masque équivalent à celui des 1S- et 2S-ELO, le film de GaN est gravé pour former des tranchées.

(c) la recroissance se fait d'abord à partir des flancs latéraux des tranchées de GaN.

(d) une succession de phases de croissances verticale puis latérale permet la coalescence et le lissage du film. On retrouve des défauts principalement dans les joints de coalescence.

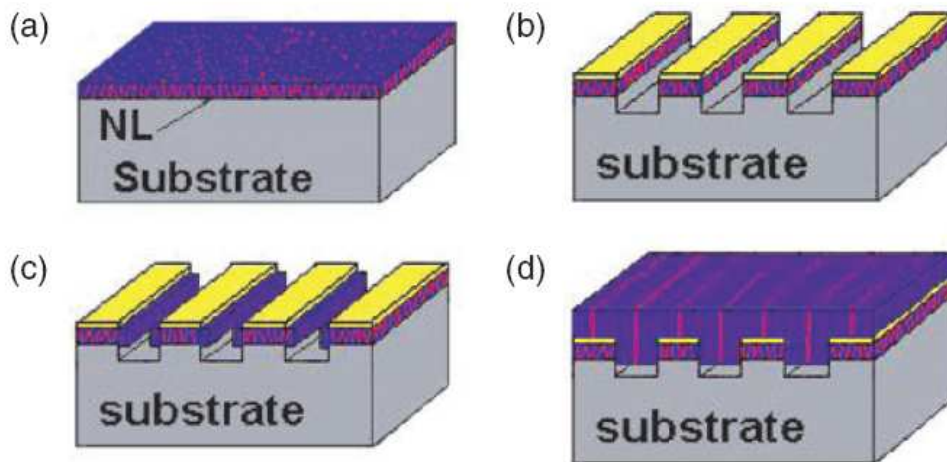


Figure IV-8 : représentation schématique de la pendeo-épitaxie.

La PE ou des techniques apparentées ont été appliquées avec succès à la croissance de films non-polaires^{86,87}. Cette technique est efficace mais nécessite une gravure du GaN et complique donc les étapes technologiques ex-situ nécessaires.

Le CRHEA cherche donc à développer des techniques qui limitent les étapes technologiques ex-situ. Ces techniques, basées autour de l'ELO, doivent permettre de bloquer la propagation des défauts cristallins (principalement des BSF) sans bloquer la croissance verticale de la couche. Les BSF étant inclinées dans les films semi-polaires, il a semblé plus judicieux d'atteindre ces 2 conditions pour ces orientations.

La technique développée aujourd'hui au CRHEA concerne donc des films semi-polaires orientés $(11\bar{2}2)$ et est une variante de l'ELO décrit ci-dessus. La figure IV-9⁸⁸ permet de comparer les différentes étapes de la croissance entre l'ELO présenté précédemment et que l'on référencera dans la suite comme ELO symétrique (S-ELO) et la nouvelle méthode développée que l'on appelle ELO asymétrique (AS-ELO). Les étapes de la croissance du S-ELO sont représentées figure IV-9 (a) : les différentes facettes (+c, -c, a et $(11\bar{2}2)$) ont des vitesses de croissance équivalentes. Dans la nouvelle méthode développée la croissance de la facette +c est favorisée en diminuant la pression de croissance de 20 à 10kPa. Les étapes successives de la croissance AS-ELO sont représentées dans la figure IV-9 (b) et observées par microscopie électronique à balayage (MEB) dans les figures IV-9 (c) et (d). Leur grande vitesse de croissance permet aux zones latérales +c de croître au-dessus des facettes orientées a provenant des ouvertures dans le masques adjacentes (figure IV-9 (d)). En poursuivant la croissance, on obtient une coalescence et un lissage du film. L'idée est que les BSF qui débouchent sur les facettes a seraient bloquées par les zones +c qui les recouvrent. Ce mécanisme est représenté dans la figure IV-9 (b), les lignes noires obliques indiquant les BSF. La figure IV-10 est un montage d'images MET en section en axe de zone $[1\bar{1}00]$. On voit les différentes régions : la couche de GaN initiale, le masque, la zone de croissance latérale +c et son intersection avec la facette a (indiquée par la ligne pointillée orange) et les cavités qui se forment à cause des faibles vitesses de croissance des facettes -a et -c par rapport à celle des facettes +c.

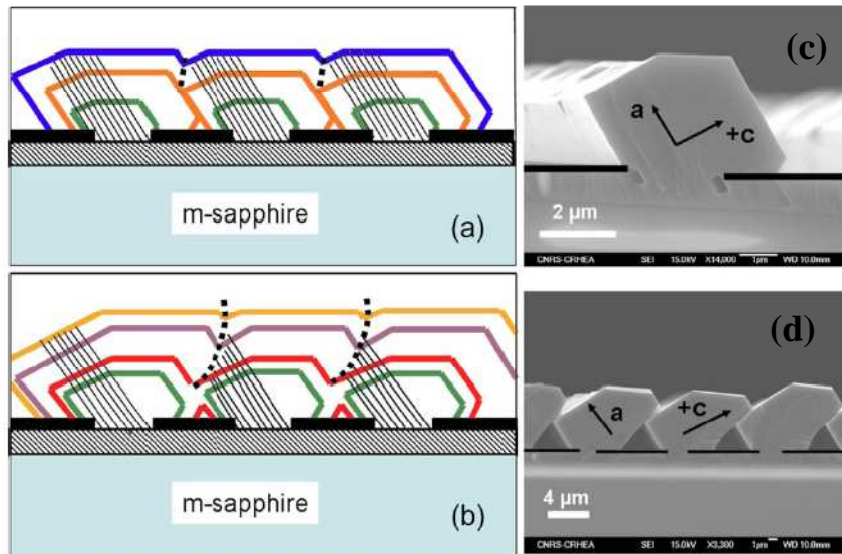


Figure IV-9: représentation schématique des différentes étapes de la croissance S-ELO (a) et AS-ELO (b) ; images MEB de 2 étapes de la croissance AS-ELO (c) et (d).

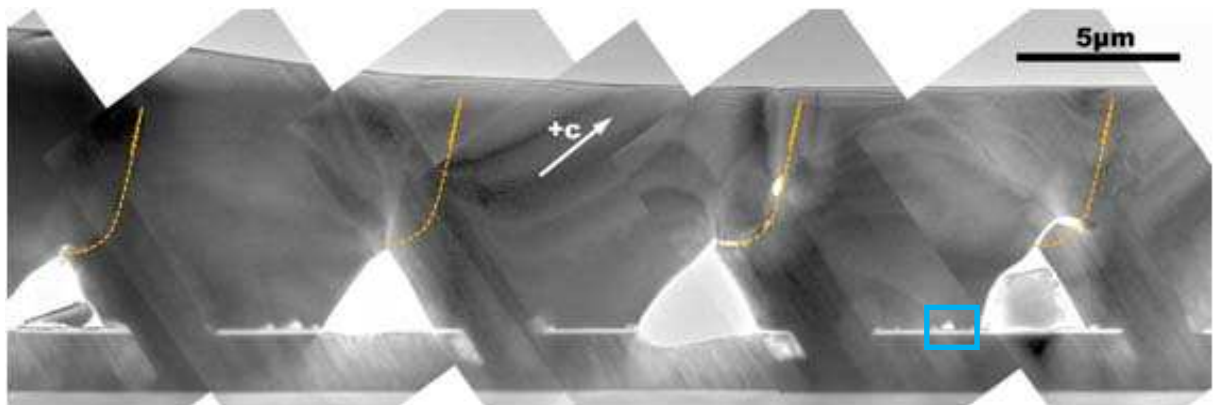
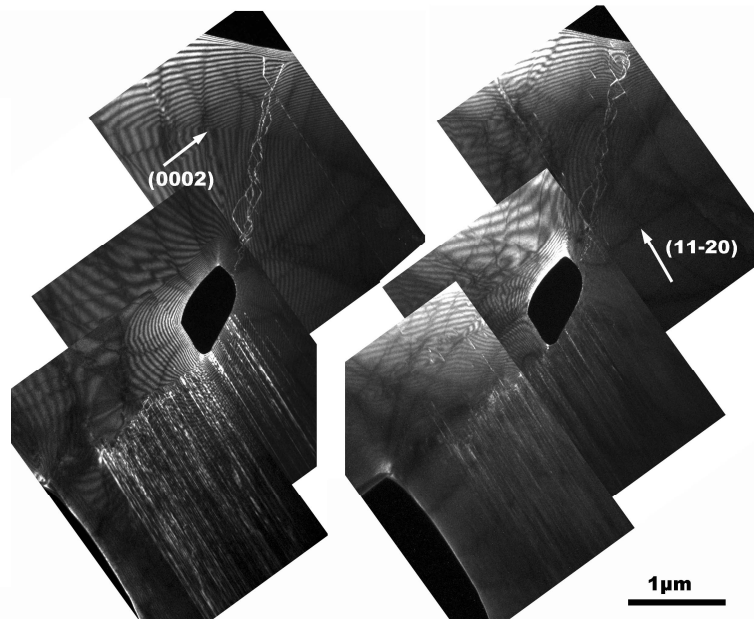


Figure IV-10 : vue en section (axe de zone $[1\bar{1}00]$) d'un film AS-ELO. Le rectangle bleu indique une zone similaire à celle de la figure IV-13.

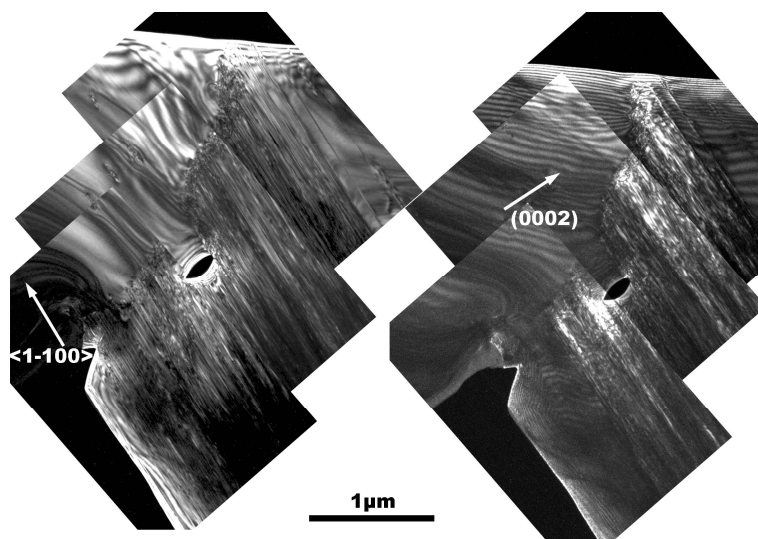
L'efficacité de cette méthode pour bloquer les défauts doit être vérifiée. Sur les 2 images en champ sombre de la figure IV-11, on voit une région caractéristique d'une intersection entre une zone latérale $+c$ et une facette a . Des cavités sont parfois observées dans ces intersections comme c'est le cas sur cette figure. Les défauts débouchant sur la facette a sont très efficacement bloqués. On observe également la formation de dislocations certainement pour compenser des désorientations entre les différentes régions.

Figure IV-11 : images en champ sombre proches de l'axe de zone $[1\bar{1}00]$ de l'intersection entre une zone latérale +c et une facette a dans le cas d'une croissance AS-ELO. Les vecteurs g utilisés sont indiqués dans les images.



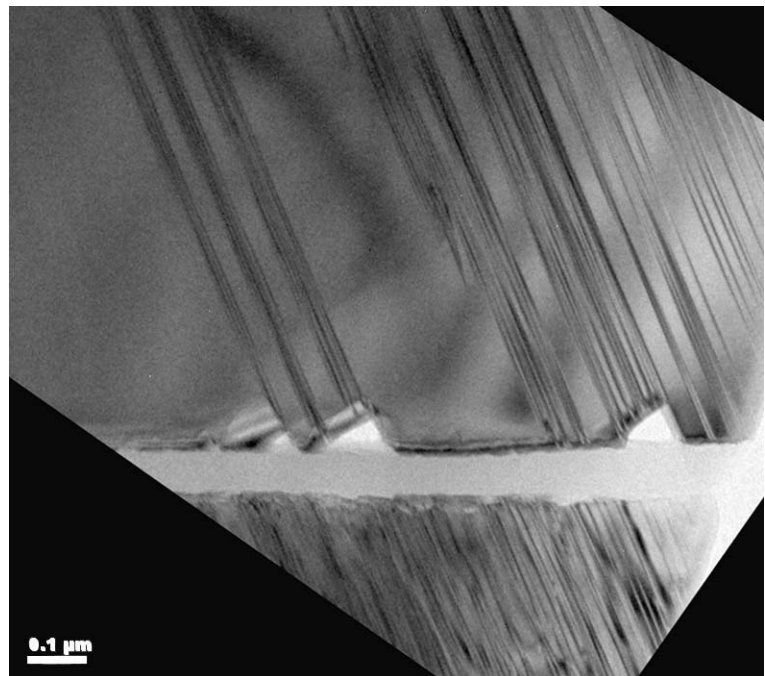
Par contre, l'axe de zone est $[1\bar{1}00]$ et, comme précédemment indiqué, on n'observe que les PD. Pour mettre en évidence les BSF, on a observé l'échantillon selon un axe de zone de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ en inclinant l'échantillon de 30° . Sur la figure IV-12, dans le champ sombre $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, les BSF sont en contraste et on voit donc qu'elles sont également bloquées. Une étude en détail de l'interface entre les 2 régions montrent que les BSF s'arrêtent soit avec des PD ayant une direction $[1\bar{1}00]$, soit avec des PSF qui relient 2 BSF (non montré).

Figure IV-12 : images en champ sombre proche d'un l'axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de l'intersection entre une zone latérale +c et une facette a dans le cas d'une croissance AS-ELO. Les vecteurs g utilisés sont indiqués dans les images.



Le mécanisme de surcroissance des facettes a par les zones latérales +c est donc efficace pour bloquer les différents types de défauts présents dans les films semi-polaires. La qualité cristalline des films réalisés avec cette technique est donc largement améliorée. Par contre, on a observé que, avec ces conditions, la croissance de la zone latérale +c peut s'accompagner de la création de nouvelles BSF. La figure IV-13 montre un exemple de BSF créée au-dessus du masque dans la zone latérale +c (région du type de celle encadrée en bleu dans la figure IV-10). La formation de BSF au cours de la croissance latérale +c n'est pas systématique, on observe des zones latérales +c avec ou sans BSF. Cette inhomogénéité ne permet pas de donner de valeur fiable de la densité de défauts à la surface de tels films.

Figure IV-13 : image en axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de la région de surcroissance +c au-dessus du masque ELO.



En conclusion, la technique AS-ELO s'avère être très prometteuse pour l'obtention de couches semi-polaires de haute qualité cristalline. Une optimisation des conditions de croissance latérale de la facette +c est en cours qui devrait permettre d'empêcher la formation de BSF.

V Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était l'étude des propriétés structurales et microstructurales de couches de semi-conducteurs de structure wurtzite hétéroépitaxiées selon des orientations non- et semi-polaires. Nous avons mis en évidence un certain nombre de propriétés caractéristiques :

- Les relations d'épitaxie ont une forte influence sur la microstructure des couches obtenues : si la surface du substrat est de plus haute symétrie que la couche déposée, cette couche pourra contenir des macles. On peut remarquer que les inversions de domaines observées dans les couches non-polaires déposées sur saphir M correspondent à une rotation de 180° par rapport à la direction de croissance et sont donc les individus d'un cristal maclé.
- En dehors des défauts provenant du maillage, les microstructures de ces couches, non-polaires et semi-polaires, sont dominées par la présence de fautes d'empilements basales et de défauts liés à ces fautes, dislocations partielles les bordant ou fautes d'empilement prismatiques reliant deux fautes basales. Nous proposons un mécanisme expliquant la formation de ces défauts, basé sur l'observation d'îlots de nucléation en déphasage quant à l'empilement de leurs plans basaux.

Ces films hétéroépitaxiés sont de trop mauvaise qualité cristalline pour pouvoir être utilisés pour fabriquer des dispositifs optoélectroniques performants. Nous avons donc décrit les premiers procédés de croissance qui ont été mis en œuvre pour améliorer la qualité cristalline, procédés dérivés de la croissance ELO (epitaxial lateral overgrowth) développée pour l'orientation classique C. Ces techniques sont relativement efficaces mais la qualité cristalline doit être encore améliorée pour permettre aux dispositifs réalisés sur des couches hétéroépitaxiées de rivaliser avec ceux réalisés sur substrats autosupportés. Nous avons présenté 2 voies nouvelles pouvant permettre de réaliser de tels progrès :

- La croissance de III-N sur substrat ZnO. Le développement de cette approche se poursuit au CRHEA. Une demande de contrat CEE RTN est en cours qui devrait permettre de recruter un thésard sur ce sujet.
- Le procédé de croissance AS-ELO qui permet de bloquer efficacement les défauts cristallins. Ce procédé est en cours d'optimisation.

Plusieurs autres méthodes basées sur des étapes de croissance tridimensionnelle sont en cours de développement au CRHEA. Elles concernent principalement les orientations semi-polaires, notre conviction étant qu'il sera plus facile de bloquer des fautes d'empilement inclinées que

verticales. Parmi ces procédés, on peut citer la réalisation de couches de III-N par croissance latérale à partir de nano-colonnes semi-polaires. Le développement de ce procédé est inclus dans le projet CEE SMASH (Smart Nanostructured Semiconductors for Energy-Saving Light Solutions) auquel participe le CRHEA.

La filière hétéroépitaxiale ne permet donc pas encore aujourd'hui d'obtenir des couches de qualité suffisantes pour envisager la fabrication de dispositifs commerciaux. Mais je pense que les efforts dans cette filière doivent être poursuivis puisque de nombreuses idées originales pour améliorer la qualité cristalline existent. Ces idées méritent en tout cas d'être évaluées.

D'autre part, les substrats obtenus à partir de couches autosupportées orientées C ont aujourd'hui des tailles réduites. Mais on peut envisager que l'amélioration des réacteurs et des procédés de croissance EPVH pourraient permettre d'augmenter leur taille. Cette approche doit donc être suivie de près. D'ores et déjà, l'utilisation de tels substrats pour la croissance de nanostructures (puits quantiques, boîtes quantiques...) et de dispositifs démonstrateurs me semble intéressante.

Références

-
- ¹ F. Nye in *Physical properties of Crystals Oxford* (Oxford at the Clarendon Press 1957).
- ² F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **56**, R10024 (1997).
- ³ O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, and L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, and M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, J. Appl. Phys. **85** (1999) 3222.
- ⁴ *Wave mechanics applied to semiconductors hétérostructures* G. Bastard, Les éditions de Physique, Les Ulis (1988).
- ⁵ P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, Nature **406**, 865 (2000).
- ⁶ Seoung-Hwan Park, J. Appl. Phys. **91**, 9904 (2002).
- ⁷ A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, and J. S. Speck, J. Appl. Phys. **100**, 023522 (2006).
- ⁸ I. Grzegory, M. Boczkowski, S. Porowski, in: P. Capper (Ed.), Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials, Wiley, New York, 2005, p. 173.
- ⁹ B. Beaumont, J.P. Faurie, E. Frayssinet, E. Aujol, P. Gibart, in *UV solid-state light emitters and detectors*, NATO Sciences series, vol. 144 p. 189 (2004) edited by M.S. Shur and A. Zukauskas.
- ¹⁰ <http://www.lumilog.com/>
- ¹¹ J.S. Speck, S.F. Chichibu, MRS bulletin, **34**, 304 (2009).
- ¹² M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 2006, pp. L659–L662.
- ¹³ T. Paskova, phys. stat. sol. (b), 1– 15 (2008).
- ¹⁴ D. Ehenraut, H. Sato, Y. Kagamita, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Progress in Crystal growth and Characterization of Materials, **52**, 280 (2006).
- ¹⁵ www.crystec.de
- ¹⁶ Y. Jun Sun, O. Brandt, U. Jahn, T. Yu Liu, A. Trampert, S. Croneneberg, S. Dhar, K.H. Ploog, J. Appl. Phys., **92**, 5714 (2002).
- ¹⁷ M.D. Craven, F. Wu, A. Chakraborty, B. Imer, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck, Appl. Phys. Lett., **84**, 1281 (2004).
- ¹⁸ Mc Laurin, T.E. Mates, J.S. Speck, Appl. Phys. Lett., **86**, 262104 (2005).
- ¹⁹ N. Onojima, J. Suda, H Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, L1348 (2002).

-
- ²⁰ M.D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck, S.P. DenBaars, Appl. Phys. Lett., **81**, 469 (2002).
- ²¹ R. Armitrage, H. Hirayama, Appl. Phys. Lett. **92**, 092121 (2008).
- ²² T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, J. S. Speck, and S. Nakamura, Jpn.J. Appl. Phys. **45** (2006) L154.
- ²³ T. Wei, R. Duan, J. Wang, J. Li, Z. Huo, J. Yang, and Y. Zeng, Jpn. J.Appl. Phys. **47** (2008) 3346.
- ²⁴ T.J. Baker, B.A. Haskell, F. Wu, P.T. Fini, J.S. Speck, S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, n°29 (2005) L920.
- ²⁵ Z. Bougrioua, M. Laügt, P. Vennéguès, I. Cestier, T. Gühne, E. Frayssinet, P. Gibart, and M. Leroux, phys. Stat.sol. (a) **204**, n°1, 282-289 (2007).
- ²⁶ JM Chauveau, D. Buell, B. Vinter, M. Laügt, P. Vennéguès, M. Teyssère-Donnelli, S. Bérard-Bergery, C. Deparis, C. Morhain, J. Crys. Growth, **301**, 366 (2007).
- ²⁷ S. Founta, J. Coraux, D. Jalabert, C. Bougerol, F. Rol, H. Mariette, H. Renevier, B. Daudin, R. A. Oliver, C. J. Humphreys, T. C. Q. Noakes, and P. Bailey, J. Appl. Phys. **101**, 063541 (2007).
- ²⁸ T. Zhu, D. Martin, and N. Grandjean: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 020226.
- ²⁹ F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywiets, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, J. Furthmüller, Phys. stat. sol. (b) **202**, 35 (1997).
- ³⁰ S. Founta, C. Bougerol, P. Vennéguès, H. Mariette and B. Daudin, J. Appl. Phys., **102**, 074304 (2007).
- ³¹ M.D. Craven, F. Wu, A. Chakraborty, B. Imer, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck, Appl. Phys. Lett., **84**, 1281 (2004).
- ³² <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
- ³³ T. Sasaki, S. zembutsu, J. Appl. Phys., **61**, 2533 (1987).
- ³⁴ T. Shibata, K. Asai, Y. Nakamura, M. Tanaka, K. Kaigawa, J. Shibata, H. Sakai, J.Cryst. Growth, **229**, 63 (2001).
- ³⁵ K. Kaya, Y. Kanno, H. Takahashi, Y. Shibata, T. Hirai, Jap. J. Appl. Phys. **Vol. 35**, 2782 (1996).
- ³⁶ J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, E. Palacios-Lidón and J. Colchero, Appl. Phys. Lett., **88**, 261912 (2006).
- ³⁷ M. Yeadon, M. T. Marshall, F. Hamdani, S. Pekin, H. Morkoc, and J. M. Gibson: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **482** (1998) 99.

-
- ³⁸ P. Vennéguès and B. Beaumont, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 4115.
- ³⁹ Bei Ma, Weiguo Hu, Hideto Miyake, and Kazumasa Hiramatsu, Appl. Phys. Lett. **95**, 121910 (2009).
- ⁴⁰ S. Founta, thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1: "Croissance d'hétérostructures GaN/AlN à champ électrique interne réduit" soutenue le 21 juin 2007.
- ⁴¹ D.N. Zakharov, Z. Liliental-Weber, B. Wagner, Z.J. Reitmeier, E.A. Preble, R.F. Davis, Phys. Rev. B **71**, 235334 (2005).
- ⁴² N. Onojima, J. Suda, T. Kimoto, and H. Matsunami, Appl. Phys. Lett. **83**, 5208 (2003).
- ⁴³ R. Armitage, J. Suda, and T. Kimoto, Appl. Phys. Lett. **88**, 011908 (2006).
- ⁴⁴ J. Suda, M. Horita, MRS Bulletin, **34**, 348 (2009).
- ⁴⁵ F. Rol, S. Founta, H. Mariette, B. Daudin, L.S. Dang, J. Bleuse, D. Peyrade, J.-M. Gérard, B. Gayral, Phys. Rev. B **75**, 2125306 (2007).
- ⁴⁶ P. Vennéguès and Z. Bougrioua, Appl. Phys. Lett. **89**, 111915 (2006).
- ⁴⁷ D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4th ed. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001).
- ⁴⁸ P. Vennéguès, F. Mathal, and Z. Bougrioua, phys. Stat.sol. (c) Vol. 3/6, 1658-1661 (2006).
- ⁴⁹ P. Vennéguès, JM. Chauveau, M. Korytov, C. Deparis, J. Zúñiga-Pérez and C. Morhain, J. Appl. Phys., **103**, 083525 (2008)
- ⁵⁰ Liu T.Y., Trampert A., Sun Y.J., Brandt O., Ploog K.H., Phil. Mag. Lett., **84** (2004), 435
- ⁵¹ S.-H. Lim and D. Shindo, J. Appl. Phys., **88**, 5107 (2000).
- ⁵² P. Vennéguès, non publié.
- ⁵³ Y. Yan, G. M. Dalpian, M. M. Al-Jassim, and Su-Huai Wei, Phys. Rev. B, **70**, 193206 (2004).
- ⁵⁴ C. Stampfl and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B, **57**, R15052 (1998).
- ⁵⁵ H. Chen, T. Ko, S. Ling, T. Lu, H. Kuo, S. Wang, Y. Wu and L. Chang, Appl. Phys. Lett. **91**, 021914 (2007).
- ⁵⁶ J. M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, C. Morhain, J. Appl. Phys., **104**, 073535 (2008).
- ⁵⁷ A. Trampert, T. Y. Liu, O. Brandt, and K. H. Ploog, J. Phys. IV **132**, 221 (2006).
- ⁵⁸ C.F. Johnston, M.J. Kappers and C.J. Humphreys, J. Appl. Phys., **105**, 073102 (2009).
- ⁵⁹ D F. Feezell, M. C. Schmidt, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, MRS Bull. **34** (2009) 318.
- ⁶⁰ John E. Northrup, Appl. Phys. Lett. **95**, 133107 (2009).
- ⁶¹ L. T. Romano, J. E. Northrup, M. A. O'Keefe, Appl. Phys. Lett. **69**, 2394 (1996).

-
- ⁶² P. Vennéguès, Z. Bougrioua and T. Guehne, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, n° 7A, 4089 (2007).
- ⁶³ F. Vigué, P. Vennéguès, C. Deparis S. Vézian, M. Laügt and J.-P. Faurie, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 5115.
- ⁶⁴ J.M. Chauveau, D. Buell, B. Vinter, M. Laügt, P. Vennéguès, M. Teyssère-Donnelli, S. Bérard-Bergery, C. Deparis, C. Morhain, *J. Cryst. Growth*, **301**, 366 (2007).
- ⁶⁵ A. Ougazzadana, D.J. Rogers, F. Hosseini Teherani, T. Moudakird, S. Gautier, T. Aggerstame, S. Ould Saad, J. Martin, Z. Djebbour, O. Durand, G. Garry, A. Lusson D. McGrouther, J.N. Chapman, *J. Cryst. Growth*, **310**, (2008) 944–947.
- ⁶⁶ S. W. Lee, T. Minegishi, W. H. Lee, H. Goto, H. J. Lee, S. H. Lee, Hyo-Jong Lee, J. S. Ha, T. Goto, T. Hanada, M. W. Cho, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 061907 (2007).
- ⁶⁷ A. Kobayashi, H. Fujioka, J. Ohta and M. Oshima, *J. J. of Appl. Phys.* **43** (2004) L 53.
- ⁶⁸ A. Kobayashi, S. Kawano, Y. Kawaguchi, J. Ohta, H. Fujioka, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 041908 (2007).
- ⁶⁹ A. Kobayashi, S. Kawano, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, H. Amanai, S. Nagao, H. Horie, , *Appl. Phys. Lett.* **91**, 191905 (2007).
- ⁷⁰ A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, *J. Appl. Phys.*, **99**, 123513 (2006).
- ⁷¹ Y. Kawai, S. Ohsuka, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, *phys. Stat. sol (c)*, **5**, 3023 (2008).
- ⁷² Y. Kawai, S. Ohsuka, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **311**, 2929 (2009).
- ⁷³ W. I. Park, Gyu-Chul Yi, H. M. Jang, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2022 (2001).
- ⁷⁴ P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille and P. Gibart, *J. Cryst. Growth*, **187**, 167 (1998).
- ⁷⁵ M.A. Moram, M.J. Kappers, Z.H. Barber, C.J. Humphreys, *J. Cryst. Growth*, **298**, 268 (2007).
- ⁷⁶ A. Chakraborty, K. C. Kim, F. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 041903 (2006).
- ⁷⁷ C. F. Johnston, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, *J. Cryst. Growth*, **105**, 073102 (2009).
- ⁷⁸ T. Gühne, P. DeMierry, M. Nemoz, E. Beraudo, S. Chenot, G. Nataf, *Electronics Letters*, **44**, 3, 231 (2008).
- ⁷⁹ P. Gibart, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 667–715 (2004).

-
- ⁸⁰ P. Vennéguès, V. Bousquet, B. Beaumont, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 4175.
- ⁸¹ M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1201 (2002).
- ⁸² T. Gühne, M. Albrecht, Z. Bougrioua, P. Vennéguès, and M. Leroux, *J. Appl. Phys.*, **101**, 113101 (2007).
- ⁸³ T. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 487 (1998).
- ⁸⁴ E. Monroy, M. Hermann, E. Sarigiannidou, T. Andreev, P. Holliger, S. Monnoye, H. Mank, B. Daudin, M. Eickhoff, *J. Appl. Phys.* **96**, 3709 (2004).
- ⁸⁵ S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, *J. Cryst. Growth*, **269**, 249 (2004).
- ⁸⁶ B. M. Imer, F. Wu, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 061108 (2006).
- ⁸⁷ D. Iida, T. Kawashima, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, *phys. Stat.sol. (c)*, **5**, 1575 (2008).
- ⁸⁸ P. de Mierry, N. Kriouche, M. Nemoz, and G. Nataf, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 191903 (2009).

3° partie : Conclusion générale- perspectives

Au travers de mes activités, la Microscopie Electronique en Transmission a démontré son importance dans le cadre d'un laboratoire dédié à la cristallogénèse de films hétéroépitaxiés tel que le CRHEA. Je pense qu'on peut aujourd'hui dire que le CRHEA est reconnu internationalement pour la qualité de ces résultats en termes de croissance mais aussi d'analyse physique des matériaux notamment d'analyse par MET. D'un point de vue technique, l'outil MET du CRHEA, malgré les 15 ans d'âge du microscope dont nous disposons, est bien adapté aux principales investigations que nous menons. La caractéristique principale de la MET faite au CRHEA est la large palette de techniques utilisées, imagerie en contraste de diffraction, diffraction en aire sélectionnée et en faisceau convergent, METHR et analyse EDS.

En termes de sujets matériaux traités, une large part des activités MET des 15 dernières années a concerné l'analyse des défauts cristallins dus à la croissance hétéroépitaxiale, à la compréhension de leurs mécanismes de formation et au développement de procédés pour améliorer la qualité cristalline des couches élaborées. Ceci a concerné principalement des matériaux de structure wurzite orientés C. Le même type de démarche est aujourd'hui utilisé pour les matériaux wurzites non- et semi-polaires. D'un autre côté, la maturité atteinte par certains des matériaux étudiés au CRHEA (GaN sur saphir EPVOM orientation C, par exemple) oriente les études MET vers l'investigation des nanostructures basées sur ces matériaux. L'analyse des puits quantiques et boîtes quantiques, qui sont à la base des principaux dispositifs optoélectroniques, nécessite les développements en cours sur la microscopie quantitative, METHR mais également sur les techniques donnant accès à des informations chimiques tel que le STEM-HAADF (thèse de M. Korytov).

Concernant les perspectives, on peut différencier les thèmes d'étude matériaux et la technique MET :

Les thèmes matériaux qui seront traités concernent :

- Les matériaux wurzites non- et semi-polaires (continuité de l'activité décrite dans la 2^o partie). Les nanostructures (puits quantiques, boîtes quantiques) selon ces orientations seront également étudiées.
- Le matériau AlInN, alliage pouvant être en accord de maille avec le GaN est prometteur pour différents type d'applications (couche de confinement dans les lasers verts, transistors à haute mobilité électronique...) et sera donc étudié, selon les orientations polaires, non- et semi-polaires.
- L'hétéroépitaxie de III-N sur Silicium est prometteuse en termes de coût de substrat et d'intégration dans la filière silicium. Cette thématique est une spécialité du CRHEA et la MET devrait fournir des renseignements sur les mécanismes de la croissance.
- Le CRHEA développe depuis peu une filière nanomatériaux (nano-colonnes, nano-pyramides, nano-disques...). La MET contribuera à ces études ce qui va nécessiter l'utilisation de techniques de préparation localisée telle que la gravure par faisceau d'ions focalisé (FIB) qui se fera en collaboration avec des laboratoires extérieurs notamment dans le réseau METPACA.

Concernant la MET, l'objectif sera d'obtenir des informations quantitatives, en termes de déformations mais également en termes de compositions chimiques locales. Ceci pourra se faire partiellement sur le microscope JEOL 2010 FEG du CRHEA mais nécessitera l'utilisation de microscopes de dernière génération avec correcteurs d'aberrations. L'accès à de tels microscopes est d'ores et déjà possible grâce aux réseaux régionaux (METPACA) et nationaux (METSA). Les projets que nous avons déposés pour les 1^o et 2^o semestres 2009 ont été sélectionnés. Ces aspects expérimentaux devront être accompagnés d'efforts sur les simulations (simulations d'image mais également simulations des déformations par éléments finis) et sur les méthodes d'analyse des images. Cette approche abordée dans la thèse de M. Korytov se poursuivra au cours de celle de B. Diaby.

On peut également espérer qu'à moyen terme le CRHEA, certainement en collaboration avec des laboratoires locaux, puisse s'équiper d'un MET de dernière génération pour remplacer l'appareil actuel qui arrive en fin de vie.